

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003611

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-064826
Filing date: 08 March 2004 (08.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 . 3 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 4 8 2 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

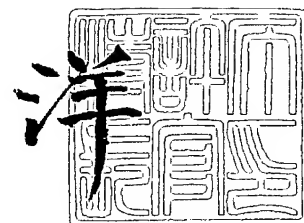
J P 2 0 0 4 - 0 6 4 8 2 6

出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

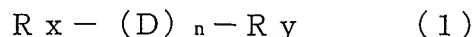


【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14484
【提出日】 平成16年 3月 8日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 高 明天
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 宮田 守
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098257
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐木 啓二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117112
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 秋山 文男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0315433

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1) :



(式中、 $-D-$ は $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(OCFX^1CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CFX^1)-$ 、 $-(OCFX^2)-$ 、 $-(CFX^2O)-$ 、 $-(OCH_2CF_2CF_2)-$ 、 $(OCF_2CF_2CH_2)-$ 、 $-(OCH_2CH_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CH_2CH_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(OCFX^2CH_2)-$ 、 $-(CH_2CFX^2O)-$ 、 $-(OCH(CH_3)CF_2CF_2)-$ および $-(OCF_2CF_2CH(CH_3))-$ よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のフルオロエーテル単位；

n は 1 ~ 20 の整数；

X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、H、F または CF_3 ；

R_y は、塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数 2 ~ 30 の 1 価の有機基（ただし前記 D は含まない）；

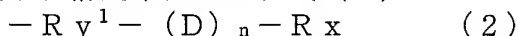
R_x はエーテル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキル基、末端にエチレン性二重結合を有するエーテル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキル基、末端に官能基を有するエーテル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキル基および R_y よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 1 価の有機基であって、ただし前記 D は含まない）で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物からなる機能性材料。

【請求項 2】

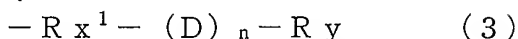
式 (M-1) :



[式中、構造単位 M は、式 (2) :



(式中、D、 R_x および n は式 (1) と同じ； R_y^1 は塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数 2 ~ 30 の 2 価の有機基（ただし前記 D は含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位 M1、式 (3) :



(式中、D、 R_y および n は式 (1) と同じ； R_x^1 はエーテル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基および R_y^1 よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の有機基であって、ただし前記 D は含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位 M2、式 (4) :



(式中、D および n は式 (1) と同じ； R_y^1 は式 (2) と同じ、 R_x^1 は式 (3) と同じ) を含む含フッ素エーテル単位を主鎖に有する構造単位 M3、または構造単位 M1 ~ M3 の 2 種以上；構造単位 A は構造単位 M1 ~ M3 を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位] で示され、構造単位 M を 1 ~ 100 モル% および構造単位 A を 0 ~ 99 モル% 含む含フッ素重合体からなる機能性材料。

【請求項 3】

前記 R_y 、 R_y^1 が有する塩基性官能基または該塩基性官能基の塩が、リン酸アミド類、リン酸イミド類、アミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、アジン類、ヒドラジン類、オキシム類、アミンオキシド類、それらの塩またはそれらの 2 種以上である請求項 1 または 2 記載の機能性材料。

【請求項 4】

前記 R_y 、 R_y^1 が有する塩基性官能基または該塩基性官能基の塩が、アミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、アジン類、それらの塩またはそれらの 2 種以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 5】

前記 R_y 、 R_y^1 が、アミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、アジン類、それらの塩を同種または異種で 2 個以上含む請求項 1～3 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 6】

前記式 (1) の芳香族化合物または式 (M-1) の構造単位 M の構成元素が C、H、N、O および F のみである請求項 1～5 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 7】

前記 R_y 、 R_y^1 が有する芳香族環状構造が、C、H および N のみからなる芳香族環状構造 (R_y-1) である請求項 1～6 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 8】

前記芳香族環状構造 (R_y-1) が、単環構造の芳香族環状構造 (R_y-2) である請求項 7 記載の機能性材料。

【請求項 9】

前記芳香族環状構造 (R_y-1) が、芳香族環状構造を形成している窒素原子が塩基性官能基の塩の一部を形成している芳香族環状構造 (R_y-3) である請求項 7 または 8 記載の機能性材料。

【請求項 10】

前記 R_y 、 R_y^1 が塩基性官能基の塩を有し、イオン性材料として使用する請求項 1～9 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 11】

前記 R_x が塩基性官能基の塩を有し、該塩の対イオンが I^- イオンである請求項 1～10 のいずれかに記載の芳香族化合物。

【請求項 12】

前記含フッ素重合体が、数平均分子量 500～1,000,000 の非晶性含フッ素重合体である請求項 2～11 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 13】

前記構造単位 M が 40 モル% 以上含まれている請求項 2～12 のいずれかに記載の機能性材料。

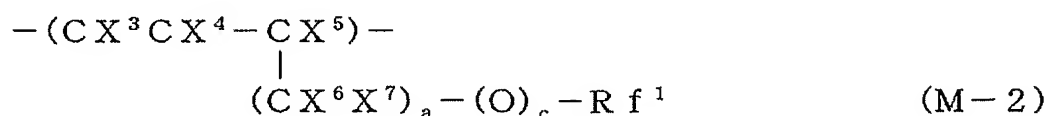
【請求項 14】

前記構造単位 M3 が、 R_x^1 および R_y^1 のラジカル重合により生じたエチレン性二重結合由来の単結合により主鎖に導入されている請求項 2～13 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 15】

前記構造単位 M2 または M3 が、式 (M-2) :

【化 1】



(式中、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、F または CF_3 ; a および c は同じかまたは異なり 0 または 1 ; Rf^1 は前記式 (2) または式 (3) で示される基) で示される構造単位である請求項 2～13 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 16】

前記構造単位 M2 または M3 が、式 (M-3) :

【化 2】



(式中、 Rf^1 は前記式 (M-2) で示される基と同じ) で示される構造単位である請求

項 15 記載の機能性材料。

【請求項 17】

前記構造単位 M2 または M3 が、式 (M-4) :

【化 3】



(式中、R^{f1}は前記式 (M-2) で示される基と同じ) で示される構造単位である請求項 15 記載の機能性材料。

【請求項 18】

さらに有機酸または無機酸を含む請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の機能性材料。

【請求項 19】

前記有機酸または無機酸が、ブレンステッド酸である請求項 18 記載の機能性材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素化合物からなる機能性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩基性官能基を有しかつ特定の含フッ素エーテル由来の構造単位を含有する芳香族化合物または該化合物由来の構造単位を含む含フッ素重合体からなる機能性材料に関する。かかる材料は、イオン性液体、太陽電池電解質、潤滑剤、除酸剤、アクチュエータ材料などの機能性材料として有用である。

【背景技術】

【0002】

従来、含フッ素エーテルは主にポリエーテルの形態で、その優れた耐酸化性、耐候性、耐薬品性を生かし、熱安定性、化学的安定性が高いオイルとして、潤滑剤やグリースなどの様々な用途に用いられている。また、含フッ素ポリエーテルの片末端、または両末端をカルボン酸、スルホン酸、水酸基、またはそれら酸を塩基で中和した酸塩は、溶剤溶解性の向上、極性基の導入による基板密着性の向上といった特徴を生かして、レジスト用反射防止膜用途や基板保護材用途に用いられている。また片末端または両末端をアクリロイル基やアルコキシシリル基といった中性の官能基で変換した含フッ素ポリエーテルでは、それらの官能基を架橋サイトとして用いて硬化しうることの特徴として、反射防止膜用途や酸素富化膜用途に用いられている。

【0003】

一方、塩基性を示す官能基を有する含フッ素エーテル含有化合物についてはほとんど知られていない。芳香族アミドを有する長鎖の含フッ素ポリエーテルをオイル用途に用いるという報告（特許文献1）、や同化合物にアルコキシフォスファイトを含有させ、同じくオイル用途に用いる（特許文献2）といった報告はあるが、これらの報告は塩基性を示す官能基を積極的に含有させその特徴を生かすといったものではなく、むしろ、特許文献1の比較例にみられるように、塩基性官能基の含有は避けるべきものとされている。このように、酸性または中性の官能基を含有する含フッ素エーテル含有化合物の場合と異なり、塩基性の官能基を有する含フッ素エーテル化合物はこれまでほとんど省みられることはなく、様々な機能性材料に応用しうる化合物はこれまで見出されていない。

【0004】

【特許文献1】 特開昭47-1895号公報

【特許文献2】 特開平1-265049号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、上記の現状に鑑み、機能性材料として有用な塩基性官能基を有する含フッ素エーテル化合物からなる材料を提供することにある。具体的には、イオン性液体、太陽電池電解質、潤滑剤、アクチュエータ材料などとして有用な機能性材料を提供することにある。

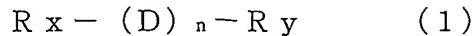
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、塩基性の官能基を有する含フッ素エーテル化合物について鋭意研究した結果、含フッ素エーテル鎖と塩基性官能基をもつ特定の芳香族化合物および該化合物由来の重合体が、潤滑剤、除酸剤などの高機能材料を構成する化合物として優れた性能を有することを見出した。また、該塩基性官能基の塩を有する化合物または重合体が単独または組成物として、イオン性液体、太陽電池電解質として有用であることを見出した。さらには、該化合物、特に塩基性官能基を有する化合物または重合体と酸とからなる材料が、アクチュエータ材料、イオン性液体として有用であることを見出し、本願を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、
式(1)：



(式中、 $-D-$ は $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(OCF X^1CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF X^1)-$ 、 $-(OCF X^2)-$ 、 $-(CF X^2O)-$ 、 $-(OCH_2CF_2CF_2)-$ 、 $(OCF_2CF_2CH_2)-$ 、 $-(OCH_2CH_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CH_2CH_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(OCF X^2CH_2)-$ 、 $-(CH_2CF X^2O)-$ 、 $-(OCH(CH_3)CF_2CF_2)-$ および $-(OCF_2CF_2CH(CH_3))-$ よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエーテル単位；

n は1～20の整数；

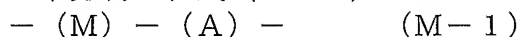
X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；

R_y は、塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数2～30の1価の有機基（ただし、前記Dは含まない）；

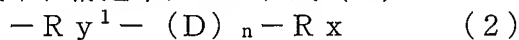
R_x はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基、末端にエチレン性二重結合を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基、末端に官能基を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基および R_y よりなる群から選ばれる少なくとも1種の1価の有機基であって、ただし前記Dは含まない）で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物からなる機能性材料に関する。

【0008】

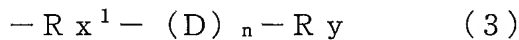
また本発明は、式(M-1)：



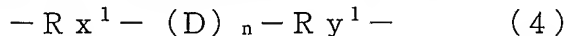
[式中、構造単位Mは、式(2)：



(式中、 D 、 R_x および n は式(1)と同じ； R_y^1 は塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数2～30の2価の有機基（ただし前記Dは含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位M1、式(3)：



(式中、 D 、 R_y および n は式(1)と同じ； R_x^1 はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の含フッ素アルキレン基および R_y^1 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の有機基であって、ただし前記Dは含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位M2、式(4)：



(式中、 D および n は式(1)と同じ； R_y^1 は式(2)と同じ、 R_x^1 は式(3)と同じ)を含む含フッ素エーテル単位を主鎖に有する構造単位M3、または構造単位M1～M3の2種以上；構造単位Aは構造単位M1～M3を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位]で示され、構造単位Mを1～100モル%および構造単位Aを0～99モル%含む含フッ素重合体からなる機能性材料にも関する。

【0009】

前記 R_y 、 R_y^1 が有する塩基性官能基または該塩基性官能基の塩としては、リン酸アミド類、リン酸イミド類、アミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、アジン類、ヒドラジン類、オキシム類、アミンオキシド類、それらの塩またはそれらの2種以上が好ましく例示でき、さらにアミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、アジン類、それらの塩またはそれらの2種以上が好ましい。個数は1個でもよいし2個以上でもよい。2個以上の場合は同種でも異種でもよい。

【0010】

前記式(1)の芳香族化合物または式(M-1)の構造単位Mの構成元素がC、H、N、OおよびFのみであることが好ましい。

【0011】

また前記 R_y 、 R_{y^1} が有する芳香族環状構造が、C、H および N のみからなる芳香族環状構造 (R_{y-1}) であることが耐酸化性に優れる点から好ましい。

【0012】

前記芳香族環状構造 (R_{y-1}) は、単環構造の芳香族環状構造 (R_{y-2}) でも多環 (2 環以上) 構造の芳香族環状構造であってもよい。

【0013】

また前記芳香族環状構造 (R_{y-1}) としては、芳香族環状構造を形成している窒素原子が塩基性官能基の塩の一部を形成している芳香族環状構造 (R_{y-3}) であるものが好ましい。

【0014】

前記 R_y 、 R_{y^1} が塩基性官能基の塩を有している場合は、イオン性材料として有用である。

【0015】

前記 R_x が塩基性官能基の塩を有している場合は、該塩の対イオンとして I^- イオンであることが好ましい。

【0016】

前記含フッ素重合体としては、数平均分子量 500 ~ 1,000,000 の非晶性含フッ素重合体が好ましく例示できる。

【0017】

前記含フッ素重合体において、構造単位 M は 40 モル% 以上含まれていることが好ましい。

【0018】

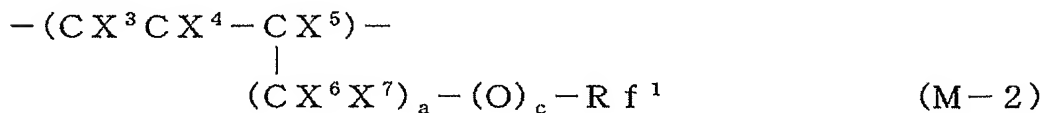
また前記構造単位 M3 は、 R_{x^1} および R_{y^1} のラジカル重合により生じたエチレン性二重結合由来の単結合により主鎖に導入されていることが好ましい。

【0019】

前記構造単位 M2 または M3 が、式 (M-2) :

【0020】

【化1】



【0021】

(式中、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、F または CF_3 ; a および c は同じかまたは異なり 0 または 1 ; Rf^1 は前記式 (2) または式 (3) で示される基) で示される構造単位、特に式 (M-3) :

【0022】

【化2】



【0023】

(式中、 Rf^1 は前記式 (M-2) で示される基と同じ) で示される構造単位、または式 (M-4) :

【0024】

【化3】



【0025】

(式中、 R^f は前記式(M-2)で示される基と同じ)で示される構造単位、であることが好ましい。

【0026】

本発明の機能性材料は、さらに有機酸または無機酸を含む材料にも関する。

【0027】

かかる有機酸または無機酸としては、ブレンステッド酸が例示できる。

【発明の効果】

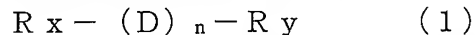
【0028】

本発明によれば、耐酸化性やイオン安定性、耐熱性、潤滑性、水不溶性、低粘性などに優れ、潤滑剤、除酸剤、各種イオン性液体または固体材料、太陽電池の電解質、アクチュエーター材料として有用な機能性材料を提供できる。

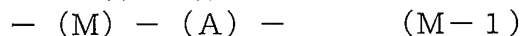
【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明の機能性材料は、式(1)：



で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物、または式(M-1)：



で示され、構造単位Mを1~100モル%および構造単位Aを0~99モル%含む含フッ素重合体を単独でまたは他の成分と共に含む材料である。

【0030】

まず、式(1)で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物(以下、「本化合物」ということもある)について説明する。なお、かかる含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物には、後述する文献未記載の新規化合物が含まれる。

【0031】

式(1)において、 -D- は $\text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)-}$ 、 $\text{-(OCFX}^1\text{CF}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(OCF}_2\text{CFX}^1\text{)-}$ 、 $\text{-(OCFX}^2\text{)-}$ 、 $\text{-(CFX}^2\text{O)-}$ 、 $\text{-(OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)-}$ 、 $\text{-(OCFX}^2\text{CH}_2\text{)-}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{CFX}^2\text{O)-}$ 、 $\text{-(OCH(CH}_3\text{)CF}_2\text{CF}_2\text{)-}$ および $\text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH(CH}_3\text{))}$ よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエーテル単位(X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3)であり、 n は1~20の整数である。

【0032】

本化合物の特徴の1つは、式(D)で示される含フッ素エーテル単位を1~20個含むことにある。含フッ素エーテル単位を含有させる目的は、耐酸化性の向上、柔軟性向上、耐摩擦性向上などの効果を得ることにあり、この観点からは含フッ素エーテル単位の含有量が多ければ多いほどその効果は高いのであるが、20個を越えると、後述する塩基性官能基含有芳香族基 R_y に基づく効果である、塩基性、誘電率が低下するため、本化合物に特有の効果が減衰する。

【0033】

後述するイオン性液体、アクチュエータ、太陽電池電解質といった用途では、本化合物の R_y 由来する塩基性、誘電率という効果が重要である。そうした場合には、含フッ素エーテル単位は好ましくは1~10個、さらに好ましくは1~5個である。

【0034】

また、たとえば廃液中の酸を除去する除酸材としては、その水との分離容易性、再生容易性の点からアニオン型ポリマーが用いられる場合がある。しかし、除酸のプロセスが液・固反応となるため、必ずしも効率がよいとはいえない。含フッ素エーテルを含む本化合物はそれ自体が液体であるため、除酸のプロセスが液・液反応となり、効率が低い。ただ、含フッ素エーテル鎖が短い場合、本化合物が酸性水溶液中に溶解してしまうことがあり、分離が困難となることがあり、この観点からは、含フッ素エーテル鎖は長いほうが好ましい。

【0035】

したがって、含フッ素エーテル単位自体の特徴を生かす用途である除酸剤、潤滑剤といった材料では含フッ素エーテル単位の数が多いほうが望ましく、5～20個であることが好ましい。

【0036】

含フッ素エーテル単位の連鎖に含まれる (D) の種類および組み合わせは上記の単位の中では特に限定されず、単一単位の連鎖であってもよいし、2種類以上の組み合わせでもよい。好ましい含フッ素エーテル単位としては、合成上の容易さの点から、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)-$ 、 $-(OCFX^1CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CFX^1)-$ があげられる。

【0037】

これら含フッ素エーテル単位 (D) を含有することにより、固形物であったり粘性が高い芳香族有機基 R_y を含有しても、液状であったり粘性が低下したものになる。また、この化合物は耐酸化性、耐摩擦性など含フッ素エーテル鎖由来の特徴をもつ。

【0038】

本化合物は、 R_y として、塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数 2～30 の 1 価の有機基（ただし、前記 D は含まない）を有する点が特徴の 1 つである。

【0039】

有機基 R_y を含有することにより、塩基性官能基由来の種々の効果、また、芳香族構造由来の種々の効果を発現することができ、本化合物を従来の含フッ素エーテルとは異なった特徴をもつ化合物としている。そして、その特徴を生かして種々の用途に優れた性能を発現しうる機能性材料を提供できる。

【0040】

一般的に塩基性官能基とは塩基性官能基とは、 pK_a が水より高いものと定義される。したがって、カルボン酸アミドや一部のアルコールなども塩基性官能基の中に入るが、本化合物では塩基性官能基の中でも特に塩基性が強い官能基の方が上述の作用効果が高い。この観点から、一般的にいう塩基性官能基の中でも、望ましい官能基としては、リン酸アミド類、リン酸イミド類、アミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、アジン類、ヒドラジン類、オキシム類およびアミノオキシド類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩基性官能基および／またはその塩基性官能基の塩があげられ、特にアミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、アジン類が好ましくあげられる。さらに好ましい官能基としては、合成上の容易性、発現作用の効果からみて、アミン類、イミン類、アジン類があげられる。

【0041】

有機基 R_y に含有される塩基性官能基は容易に塩に変換され、本化合物はその塩としての特徴を生かした機能性材料としても利用することもできる。例えばアミン類、イミン類、エナミン類と酸を単に混合することによりアミン塩にすることもできれば、それらの化合物と例えば CH_3I といった炭素カチオンとして反応しうる化合物と反応させることにより、4 級アンモニウム塩の形の塩にすることもできる。塩にすることにより、イオン性液体や太陽電池電解質といった用途に特に有利に利用することができる。

【0042】

有機基 R_y は、芳香族環状構造をもつ。この芳香族環状構造を含有することにより、芳

香族環状構造由来の性質である、耐酸化性の向上、誘電率の向上を達成できる。したがって、含フッ素エーテル単位は上記のように誘電率を下げる方向に働き、誘電率が高い方が望ましい用途、例えばイオン性液体や太陽電池電解質などとしての利用には好ましくないのが一般的であるが、本化合物では誘電率の高い芳香族環状構造を有しているので、誘電率の低下を抑制できる。

【0043】

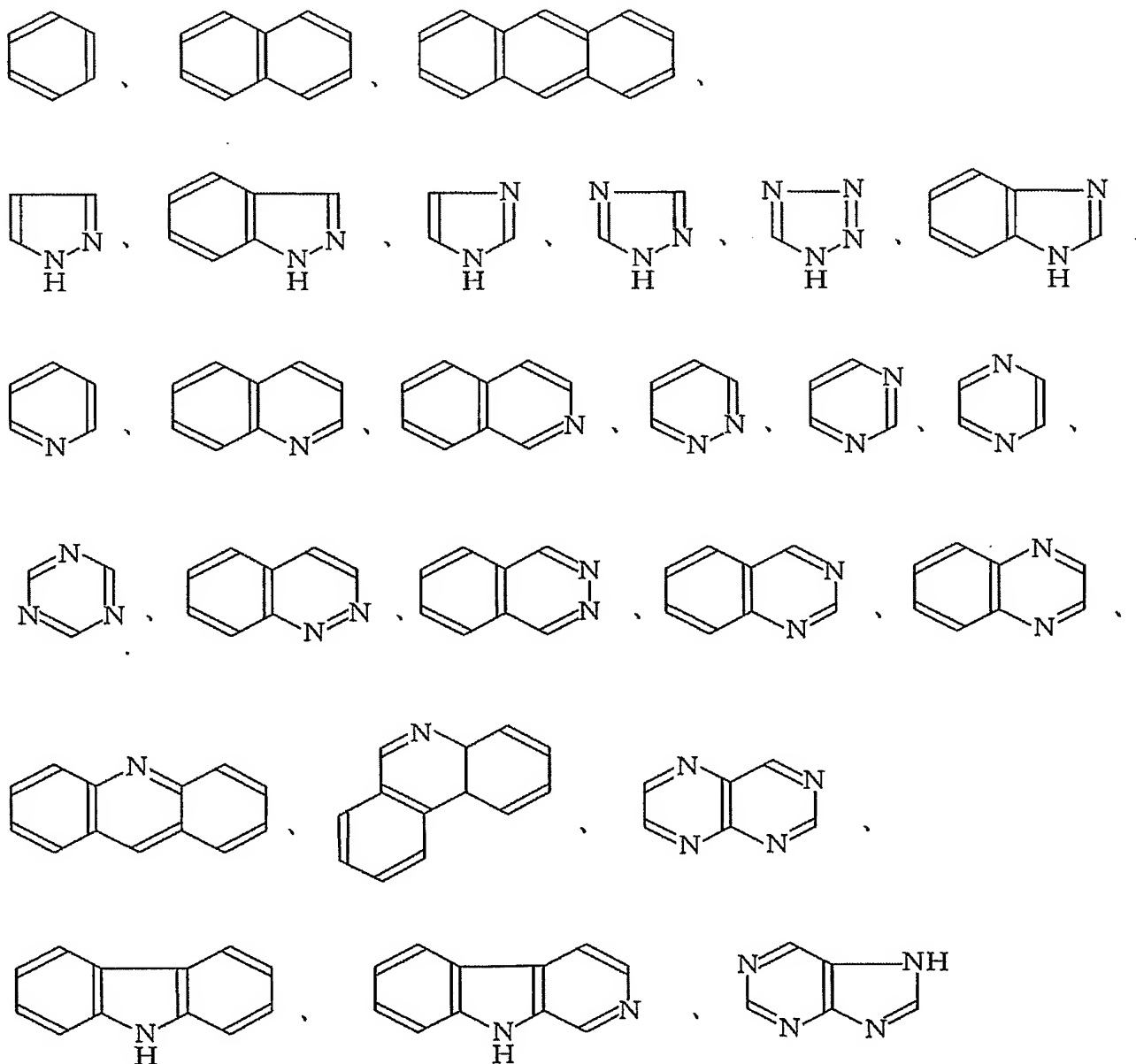
また芳香族環状構造はその π 電子の効果により、種々の無機化合物、炭化水素化合物、高分子化合物などとの相互作用（親和性）が高く、吸着性が高くなる。そのため、吸着力の低い含フッ素エーテル単位を含有しても、様々な物質に対して良好な吸着性を示す。この吸着力の良さにより、基材との密着性が要求される潤滑剤用途などの機能性材料に好適な化合物となりうる。

【0044】

有機基 R_y を形成する芳香族環状構造は、単環、多環（2環以上）構造がある。本発明で採用可能な芳香族環状構造の具体例を式（11）として以下に示す。

【0045】

【化4】



【0046】

芳香族構造とは定義上、構造中に 6π 電子系をもつ環構造であるので、O、N、S といったヘテロ原子を含む場合は 5 員環であっても芳香族環状構造となる。

【0047】

芳香族環状構造には、上記の具体例にも示すように、単環、多環構造があるが、3 環以上の多環を含有すると化合物の柔軟性が下がる傾向があるため、単環または 2 環構造が望ましい。

【0048】

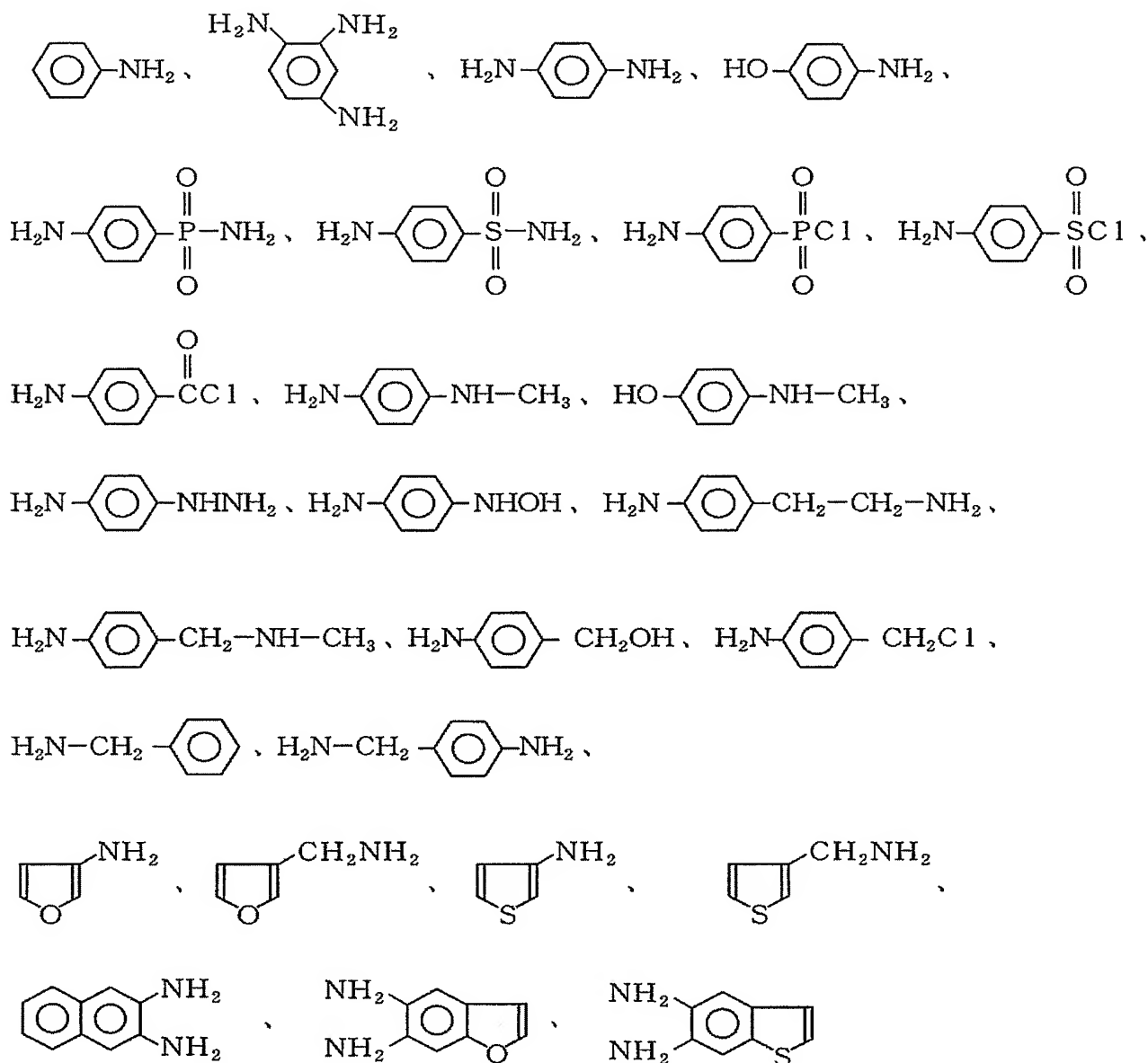
有機基 R_y は上記の芳香族環状構造をベースとした誘導体である。有機基 R_y は塩基性官能基を有しているが、塩基性官能基の位置、形態としては、(1) 芳香族環状構造中にイミン類、エナミン類、アジン類など環構造中に含有されるヘテロ原子由来の塩基性官能基をもつ (上記式 (11) など)、または (2) 塩基性官能基を置換基 (またはその一部) として環構造外にもつ、または (3) その両方をもつ、という 3 つの場合がある。

【0049】

塩基性官能基を環構造外にもつ場合は、環構造に官能基が直接付加している場合と、メチレン基、エチレン基のような 2 価の炭化水素基をはさんでいる場合があげられる。具体的に示すと、一例として以下のような化合物から有機基 R_y は誘導される。ただし、耐酸化性の点から、2 価の炭化水素基を介することは望ましくなく、また炭化水素基を構成する炭素数は少ないことが望ましい。

【0050】

【化5】



【0051】

有機基 R_y は上記式 (11) で示すような芳香族環状構造をベースとした誘導体であり、その炭素数は 2～30 である。炭素数が 30 を越える場合は、環を構成する炭素原子数が多くなるときは化合物の柔軟性が下がり望ましくなく、また、環を形成しない炭素数が多くなるときは環を形成しない炭素が炭化水素由来の炭素原子であれば耐酸化性、耐薬品性といった含フッ素エーテル単位および芳香族環状構造由来の性能が低下し、環を形成しない炭素が含フッ素アルキル基、またはアルキレン由来の炭素原子であれば、R_y 由来の誘電率、吸着性といった性質が低下するため、望ましくない。好ましくは R_y を形成する炭素数は 20 以下、更に 15 以下であることが好ましい。

【0052】

有機基 R_y を形成する部位としては、上記芳香族環状構造単位、環構造外の官能基、官能基を末端にもつ 2 価の炭化水素基のほか、後述の含フッ素エーテル単位との結合部位がある。

【0053】

環構造外の官能基、または 2 価の炭化水素基に含有される官能基としては、任意の官能基が選ばれるが、上記塩基性官能基であることが塩基点を増加させる意味で望ましい。特

にアミノ基、イミノ基を含有することが望ましい。

【0054】

また、誘電率の向上を目的とするのであれば、誘電率の高い、 $O=S=O$ 、 $O=P=O$ 、 $C=O$ 結合を含む、スルホン酸アミド、スルホン酸イミド、リン酸アミド、リン酸イミド、カルボン酸アミド、カルボン酸イミド、水酸基の含有が望ましい。

【0055】

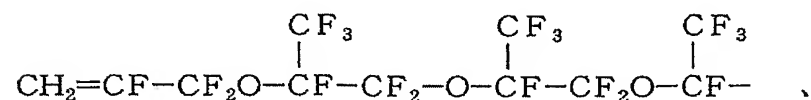
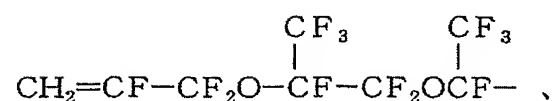
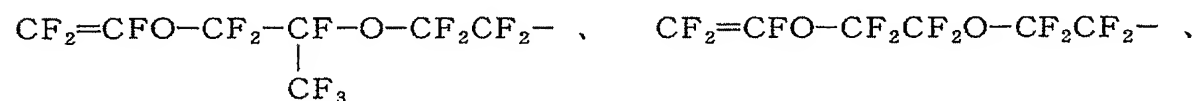
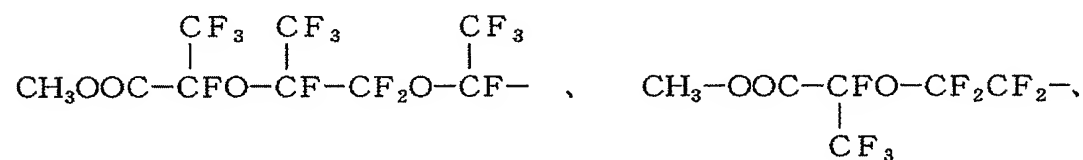
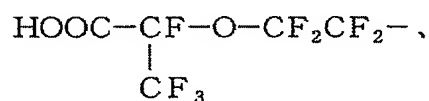
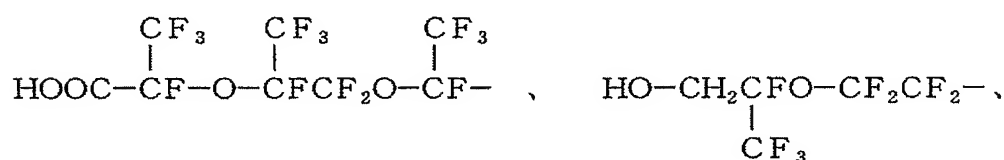
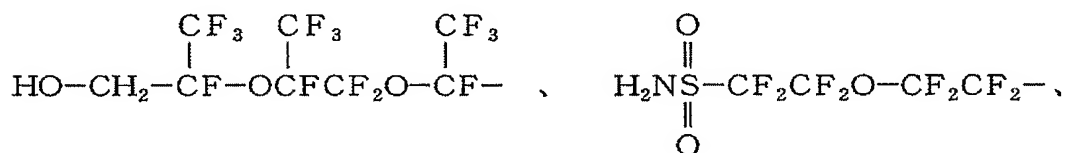
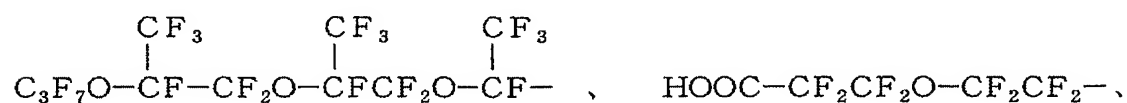
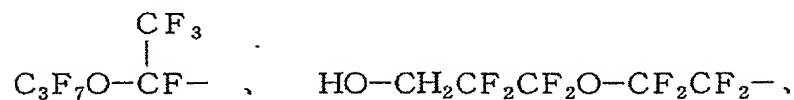
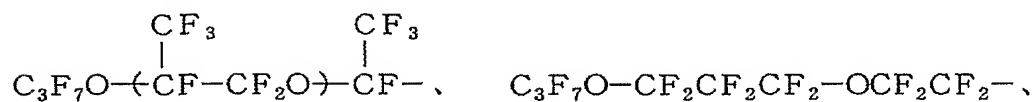
さらには、該官能基は重合サイトとして用いることができる官能基から選ぶことができる。ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、 α フルオロアクリロイル基などのラジカル重合性官能基の含有、またはアミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアナート基、水酸基、カルボニル基、スルホニル基、リン酸エステル基などといった重縮合反応、重付加反応可能な官能基の含有により、本化合物に重合サイトを導入することができる。

【0056】

上記のような化合物は具体的には以下の化合物から誘導しうる。

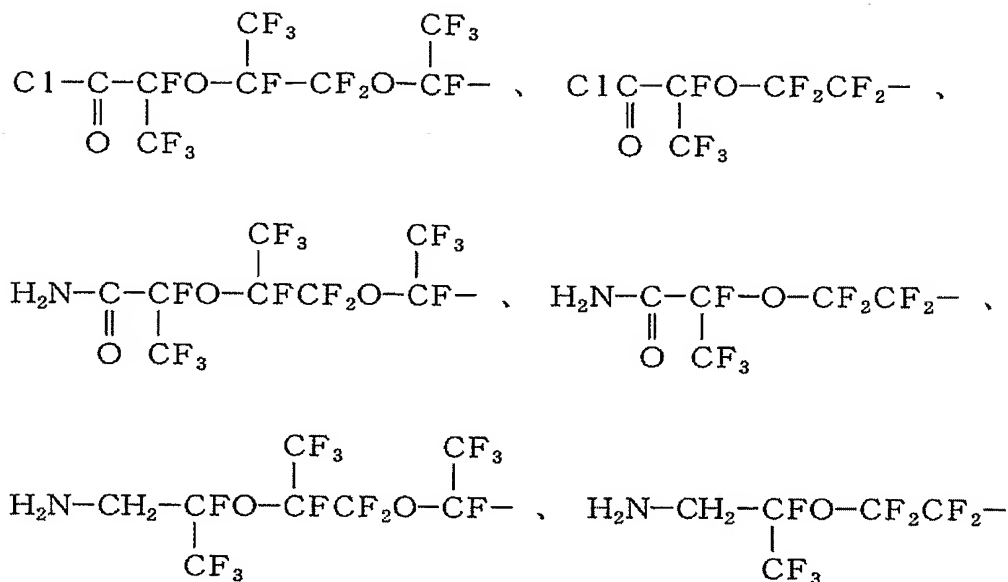
【0057】

【化7】



【0060】

【化8】



【 0 0 6 1 】

以上に示すように、有機基R_yを構成する含フッ素エーテル由来の構造単位としては1価と2価がある。当該含フッ素エーテル由来の構造単位が1価でかつ末端にエチレン性二重結合を含まない場合は、粘性を下げる効果が高く、また化学的安定性が高くなる。また含フッ素エーテル由来の構造単位が2価であり、末端に官能基をもつ場合は、官能基由来の効果、特にアミン類やイミン類といった塩基性官能基を含有する場合は塩基点が増えることによる効果が期待できる。また、その末端の官能基を重合サイトとして用いることもできる。またさらに含フッ素エーテル由来の構造単位が2価であり、末端にエチレン性二重結合をもつ場合は、その二重結合を重合サイトとして用いることができる。さらにまた、末端がアミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアナート基、水酸基、カルボニル基、スルホニル基、リン酸エステル基などであれば、重縮合反応、重付加反応により重合しうるサイトとなる。

【 0 0 6 2 】

このようなR_yを構成する部位としての含フッ素エーテル鎖と有機基R_yを構成する芳香族構造単位との結合は、後述する(D)で示される含フッ素エーテル単位と、R_y中の芳香族環状構造との結合と類似の様式で合成することができる。

【 0 0 6 3 】

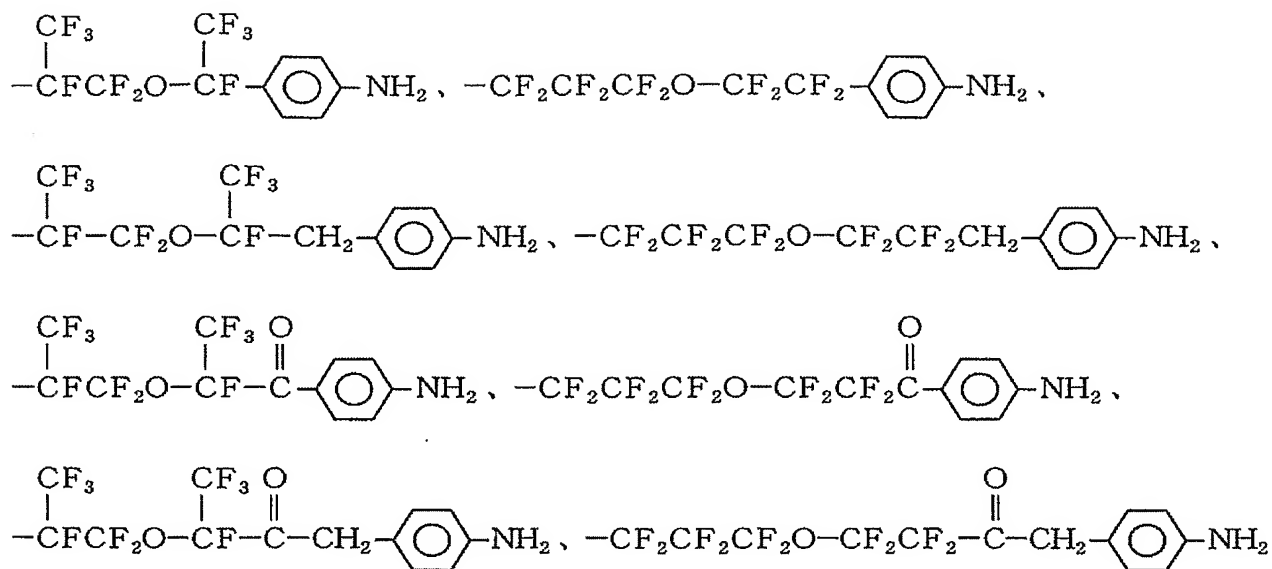
含フッ素エーテル単位 (D) と、R_y 中の芳香族環状構造との結合は、任意の結合反応により行うことができる。耐酸化性、耐薬品性などの点で望ましい結合として、C-C 結合、エステル結合、エーテル結合、酸アミド結合、酸イミド結合、アミノ結合、イミド結合などがあげられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

C-C結合を介して結合する場合は、一例として以下の具体例があげられる。

【 0 0 6 5 】

【化9】



【0066】

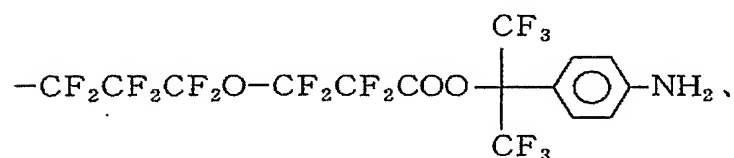
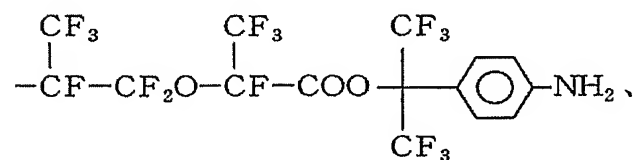
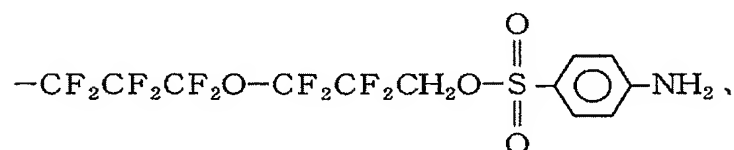
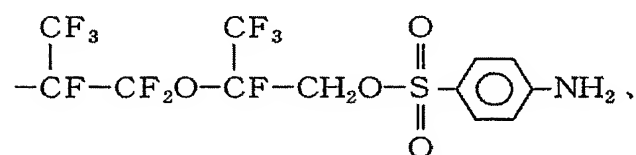
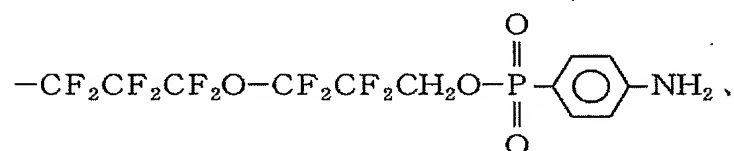
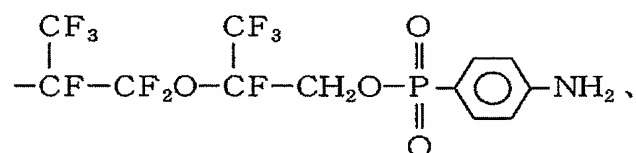
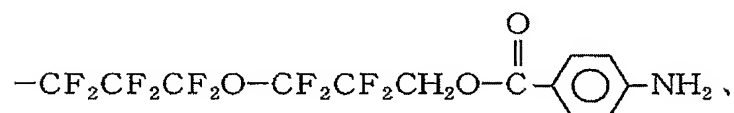
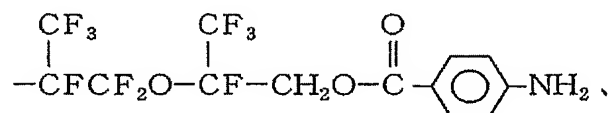
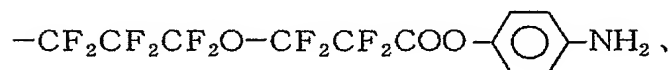
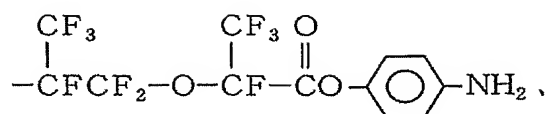
C-C結合を介して結合する場合は、C-C結合自体が非常に安定な結合であるため、耐酸化性、耐薬品性などに特に優れる。また、化合物の粘性を下げる効果が高い結合である。

【0067】

エステル結合を介して結合する場合は、一例として以下の具体例があげられる。

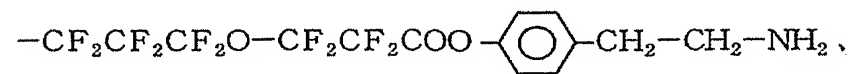
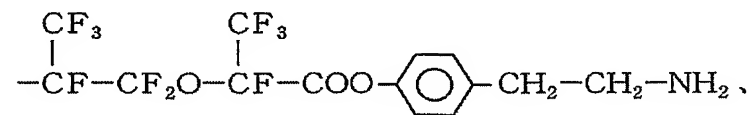
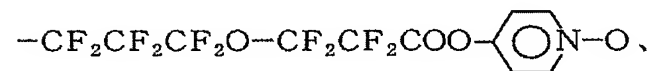
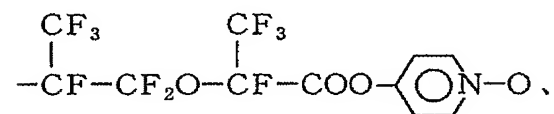
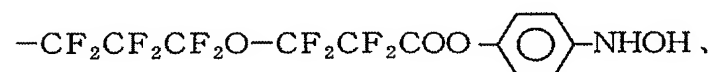
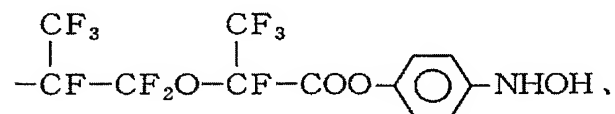
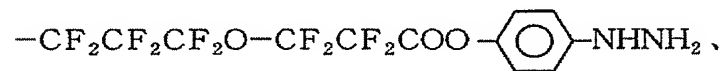
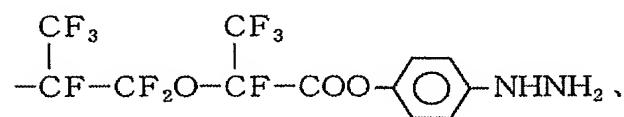
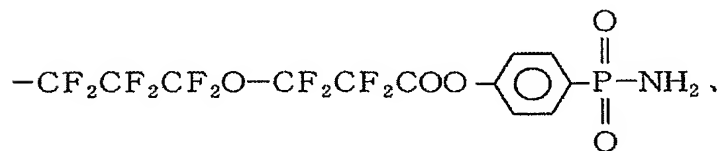
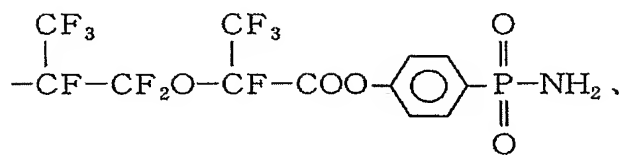
【0068】

【化 10】



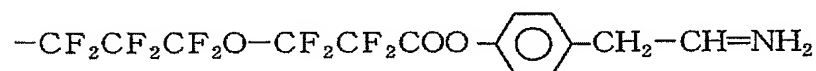
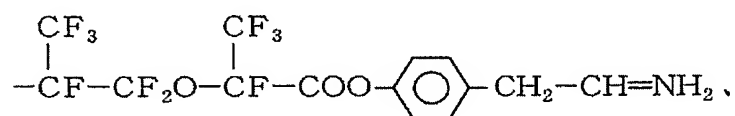
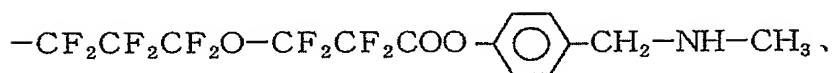
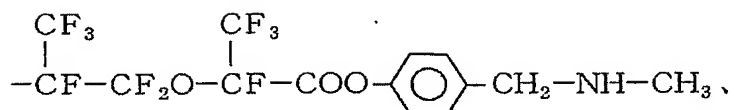
【0069】

【化11】



【0070】

【化12】



【0071】

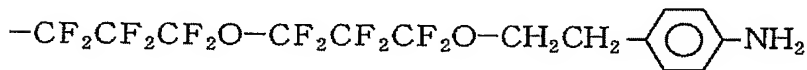
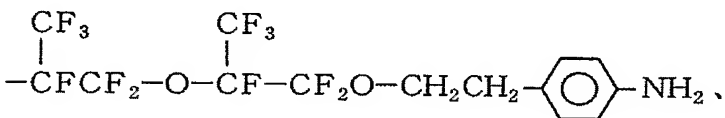
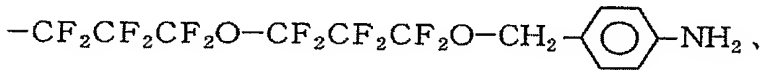
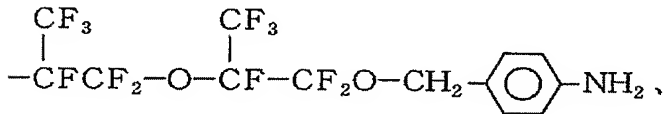
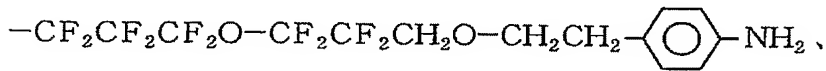
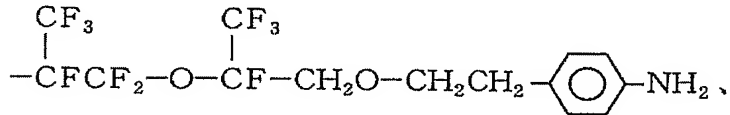
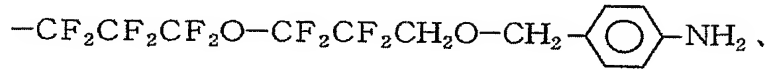
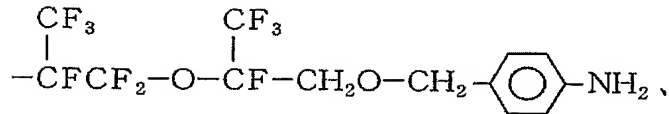
エステル結合を介して結合する場合は、エステル結合形成反応が合成的に容易な反応であるため、PやSといったヘテロ原子を含む化合物も含めて広範な芳香族化合物と化合物を形成しうる利点をもつ。また、O=P=O、C=O、O=S=O結合を含むため、誘電率を向上させる効果をもつ。ただ、他の結合とくらべて加水分解性が高いことが難点である。

【0072】

エーテル結合を介して結合する場合は、一例として以下の具体例があげられる。

【0073】

【化13】



【0074】

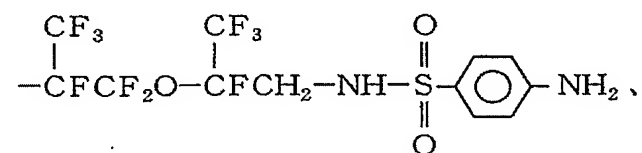
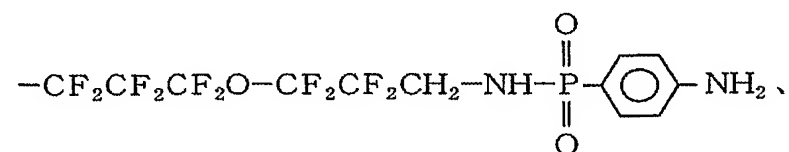
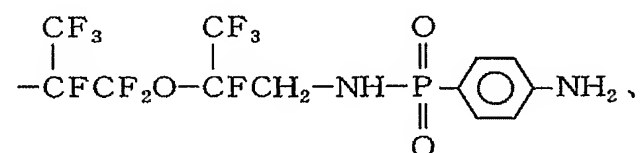
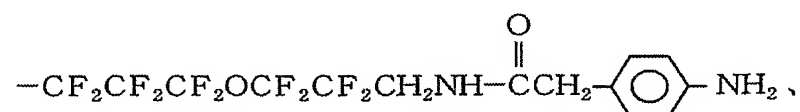
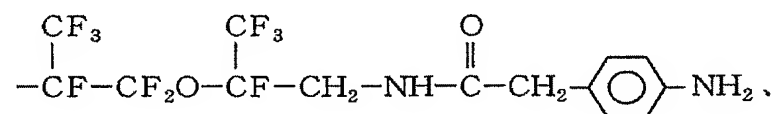
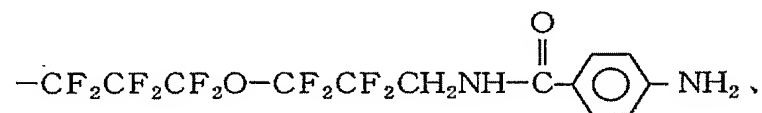
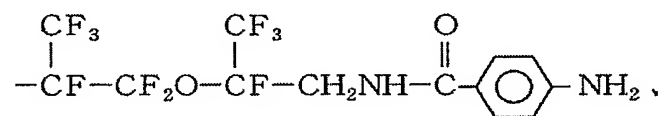
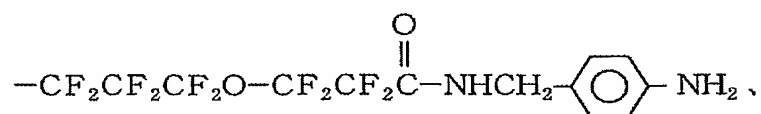
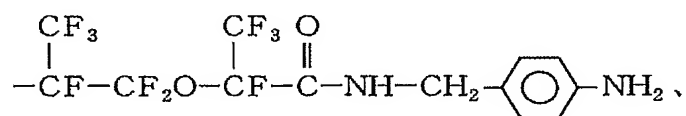
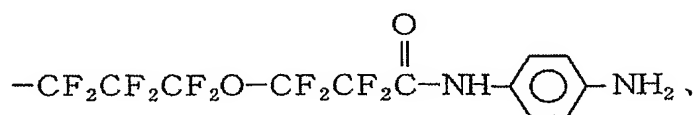
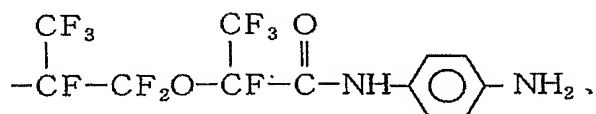
エーテル結合を介して結合する場合は、エーテル結合が安定な結合であるため、耐酸化性、耐薬品性などに特に優れる。また、化合物の粘性を下げる効果が非常に高い結合である。

【0075】

酸アミド結合を介して結合する場合は、一例として以下の具体例があげられる。

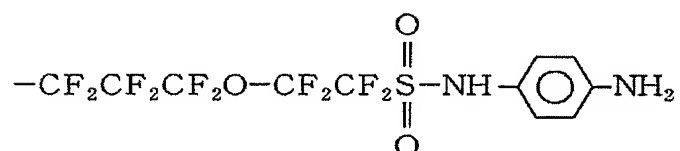
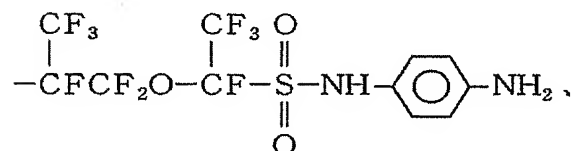
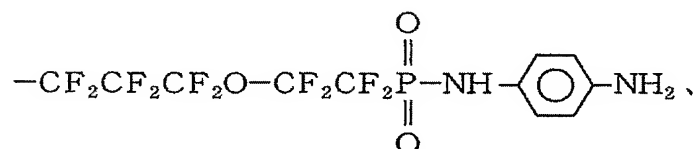
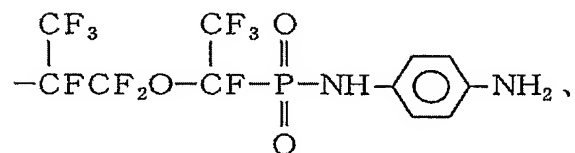
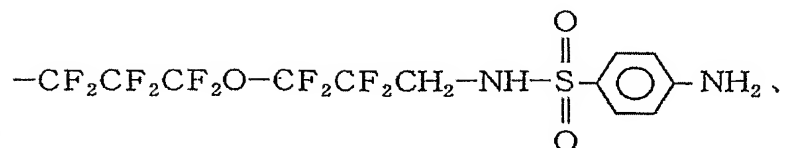
【0076】

【化 14】



【0077】

【化15】



【0078】

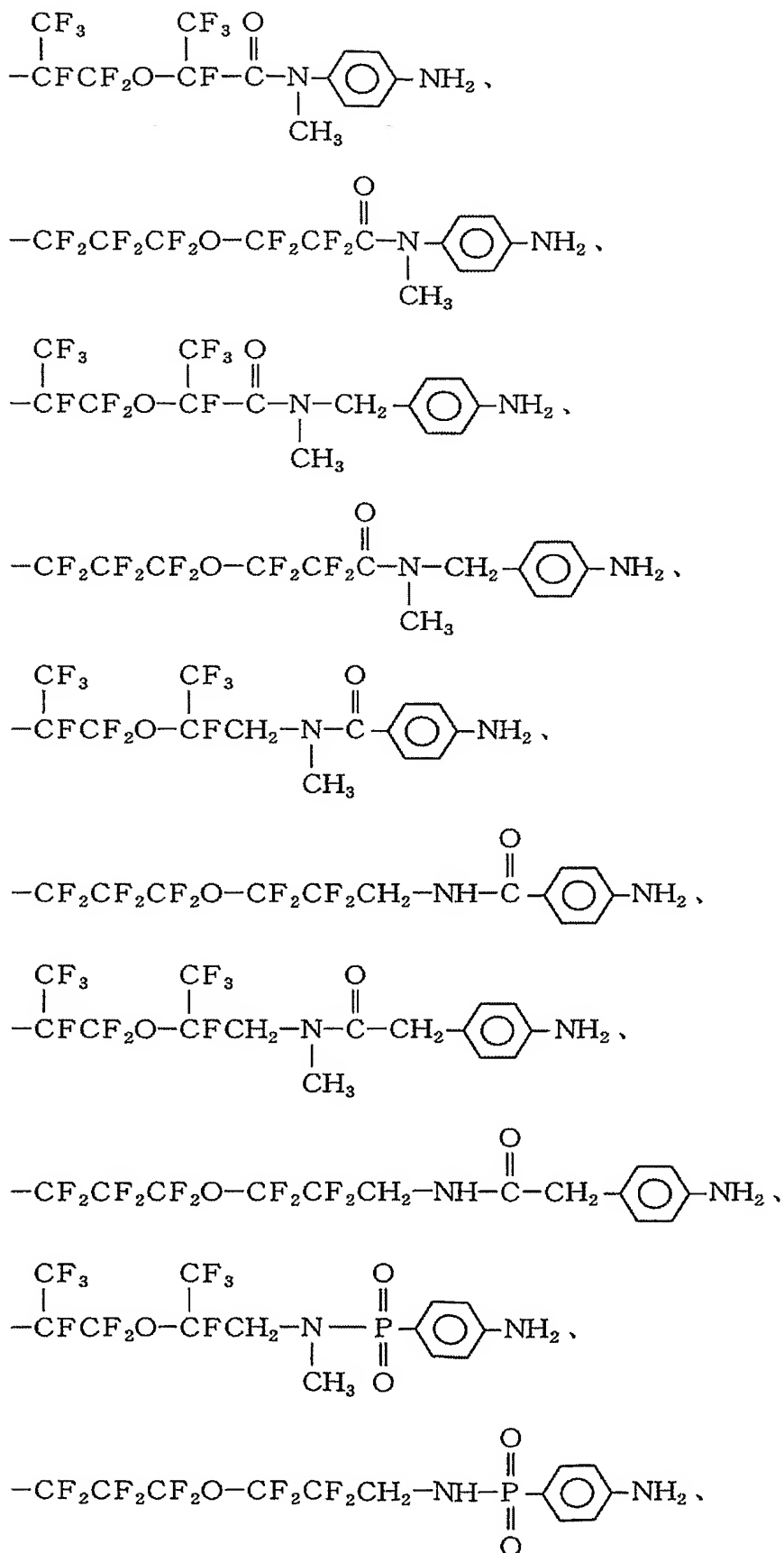
酸アミドを介して結合する場合は、酸アミド結合形成反応が合成的に容易な反応であるためPやSといったヘテロ原子を含む化合物も含めて広範な芳香族化合物と化合物を形成しうる利点をもつ。また、 $\text{O}=\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 結合を含むため、誘電率を向上させる効果をもつ。さらには、エステル結合と異なり加水分解性が低い結合であるため、優れた耐熱性、耐薬品性を奏することができる。

【0079】

酸イミド結合を介して結合する場合は、一例として以下の具体例があげられる。

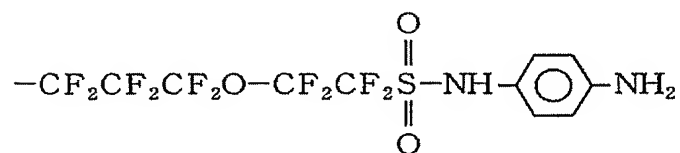
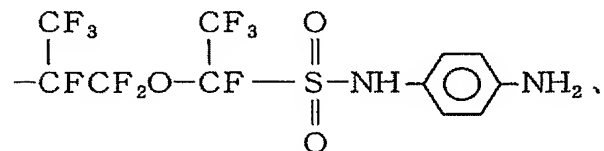
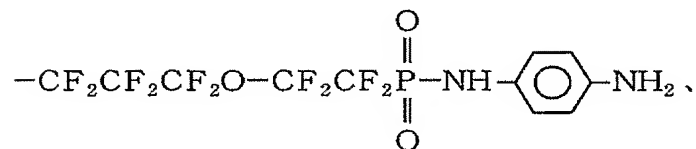
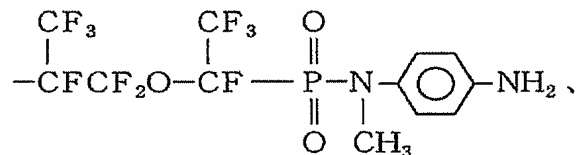
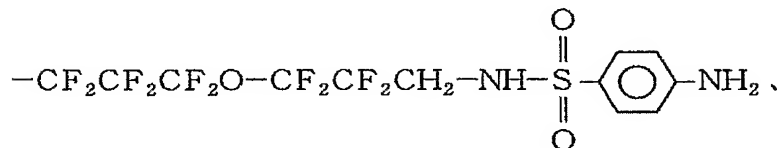
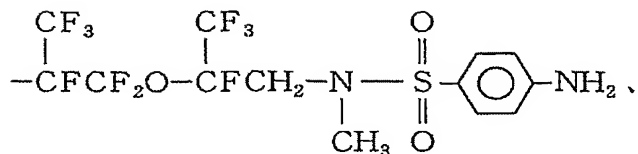
【0080】

【化 16】



【0081】

【化 17】



【0082】

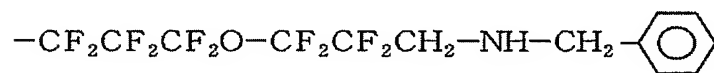
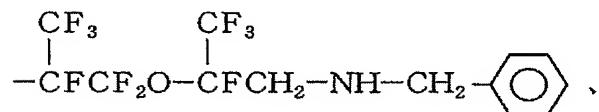
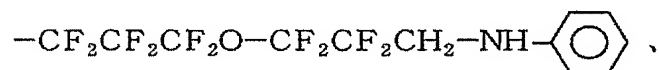
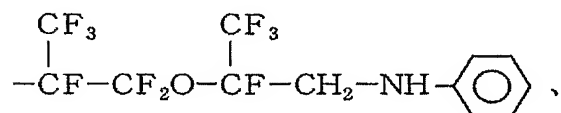
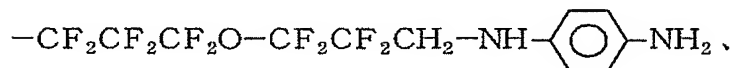
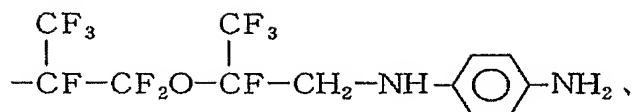
酸イミド結合を介して結合する場合は、酸イミド結合形成反応が合成的に容易な反応であるため、PやSといったヘテロ原子を含む化合物も含めて広範な芳香族化合物と化合物を形成しうる利点をもつ。また、O=P=O、C=O、O=S=O結合を含むため、誘電率を向上させる効果をもつ。さらには、エステル結合と異なり加水分解性が低い結合であるため、優れた耐熱性、耐薬品性を有することができる。

【0083】

アミノ結合を介して結合する場合には、一例として以下の具体例があげられる。

【0084】

【化18】



【0085】

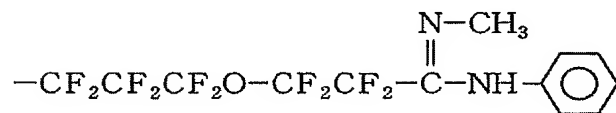
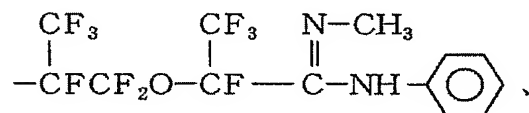
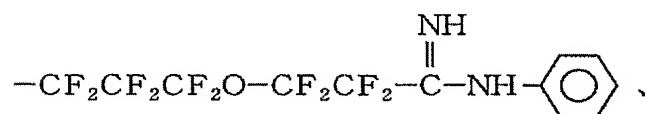
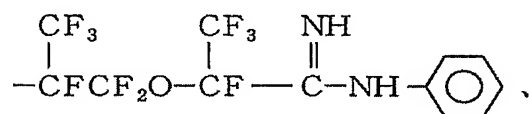
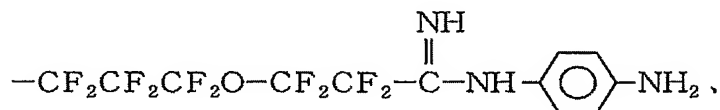
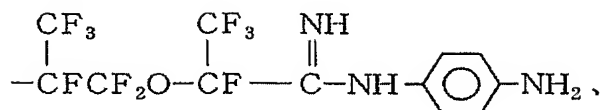
アミノ結合を介して結合する場合は、アミノ結合が安定な結合であるため、耐酸化性、耐薬品性などに特に優れる。また、化合物の粘性を下げる効果が高い結合である。さらには、結合を形成するアミノ基自体が強い塩基性を有するため、化合物中の塩基数を増やす効果がある。

【0086】

イミド結合を介して結合する場合には、一例として以下の具体例があげられる。

【0087】

【化19】



【0088】

イミド結合は、化合物の粘性を下げる効果が高い結合である。さらには、結合を形成するイミド基自体が強い塩基性を有するため、化合物中の塩基数を増やす効果がある。

【0089】

以上に示した具体例はあくまで一例であり、結合様式はこれらに限定されるものではない。

【0090】

これらの結合のうち、特に好ましい結合としては、結合力の強いC-C結合、誘電率を向上させることができる酸アミド結合、酸イミド結合と、塩基数を向上させることができるアミノ結合、イミド結合があげられる。

【0091】

本化合物の3つ目の特徴は、有機基R_xを含む点である。

【0092】

R_xは、エーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基、末端にエチレン性二重結合を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基、末端に官能基を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基およびR_yよりなる群から選ばれる少なくとも1種の1価の有機基であり、前記Dは含まない1価の有機基である。

【0093】

有機基R_xとしては上記4種のいずれかの構造単位を選ぶこととなっているが、4種の構造単位それぞれを選ぶ場合にその特徴が異なり、目的とする効果により4種の構造単位のうちから最適なものが選ばれる。

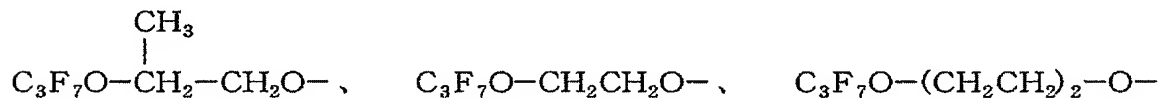
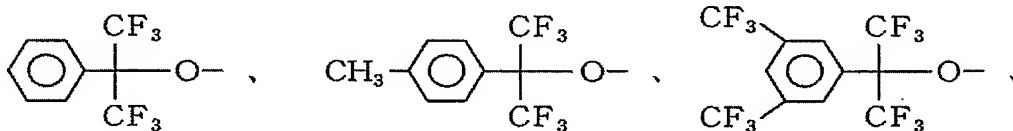
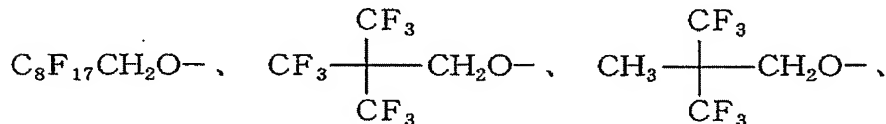
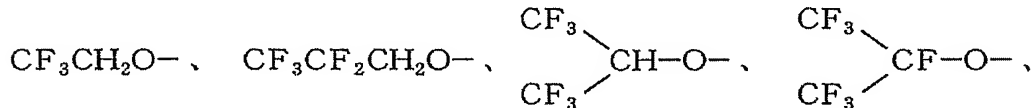
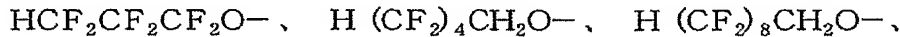
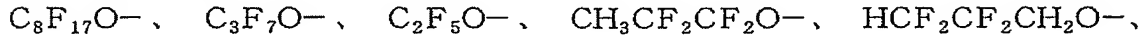
【0094】

たとえばR_xがエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基である場合は、含フッ素アルキル基の効果により、粘性の低下、化学的安定性の向上、耐

酸化性の向上がみられる。しかし、 R_x を構成する含フッ素アルキル基、または炭化水素アルキル基が長すぎると粘性が高くなるため、炭素数は1~10、さらには炭素数が1~5であることが望ましい。また、作用効果の点から、含フッ素アルキル基はパーフルオロであることが好ましい。具体的な構造の一例としてはつぎのものが例示できる。

【0095】

【化20】

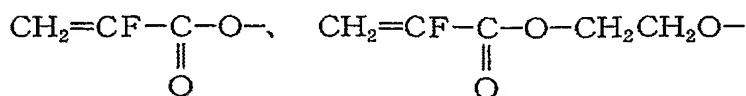
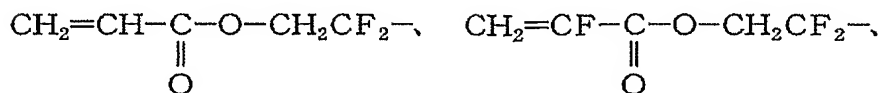
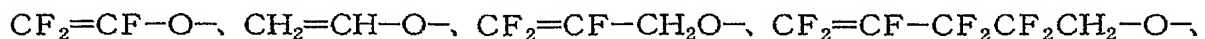


【0096】

R_x が末端にエチレン性二重結合を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基である場合、エチレン性二重結合を重合サイトとして用いることができる。エチレン性二重結合を与える基としては、ビニル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、 α フルオロアクリロイル基などのラジカル重合性官能基があげられる。 R_x を構成する含フッ素アルキル基、または炭化水素アルキル基が長すぎると、粘性が高くなり、また重合性の低下がみられるため、炭素数は1~10、さらには炭素数が1~5であることが好ましい。具体的な構造の一例としてはつぎのものが例示できる。

【0097】

【化21】



【0098】

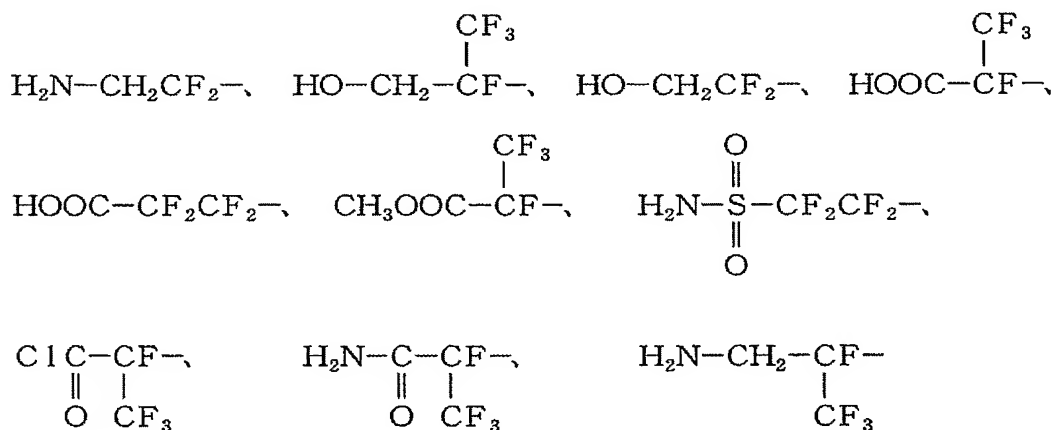
R_xが末端に官能基を有するエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基である場合は、例えばアミド基を含有する場合は誘電率の向上、水酸基を含有する場合は吸着力の向上、アミン類やイミン類といった塩基性官能基を含有する場合は塩基点の増加といった官能基のそれぞれに応じた効果が得られる。

【0099】

また、重合サイトを与える官能基であってもよい。たとえばアミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアナート基、水酸基、カルボニル基、スルホニル基、リン酸エステル基などといった重縮合反応、重付加反応可能な官能基の含有により、本化合物に対して重合サイトを導入することができる。ただし、R_xを構成する含フッ素アルキル基、または炭化水素アルキル基が長すぎると、粘性が高くなり、また重合性の低下がみられるため、炭素数は1～10、さらには炭素数が1～5であることが好ましい。具体的な構造の一例としてはつぎのものが例示できる。

【0100】

【化22】



【0101】

有機基R_xがR_yである場合は、上述R_y由来の作用効果をより強くもつ化合物にすることができる。

【0102】

本化合物は任意の原子から構成されるが、上述のとおり、事実上の構成原子はC、H、O、N、P、FおよびSである。P原子は主にO=P=Oの形でリン酸アミド、リン酸イミドとして用いられるが、それらの官能基の含有により、化合物自体が剛直化してしまったり、また、Pを用いる化合物のなかには廃棄時に環境問題を引き起こす恐れ、生体毒性をもつ恐れがあるものもあり、使用に際しては注意を要する。また、S原子は上述のように、主にO=S=Oの形でスルホン酸アミド、スルホン酸イミドとして用いられるか、またはチオフェン、イソチアゾールといった2環の芳香族環状構造を形成する原子として用いられる。しかし、スルホン酸アミド、スルホン酸イミドは酸性であるため、その導入が余り好ましくなく、またチオフェン、イソチアゾールといったS原子を環内に含有する2環の芳香族環状構造はSの含有により、ベンゼンに代表される炭素—水素のみから構成される芳香族環状構造にくらべてπ電子が過剰になるため、その耐酸化性が炭素—水素のみから構成される環状構造に比べて低下する傾向にある。

【0103】

以上の観点から、本化合物を構成する原子は、C、H、N、OおよびFのみであることが望ましい。

【0104】

有機基R_yは上記式(11)で示すような芳香族環状構造をベースとした誘導体であるが、塩基点を増加させることにより、より一層、塩基性官能基含有の特徴を生かすことができる。その意味からは、環構造外の塩基性官能基を増加させることもできるが、一定以

上の塩基性官能基を環構造外に含有させることは困難である。環構造内に窒素原子を含有させると、その窒素原子がイミンまたはアジンといった官能基になりえ、環構造内の窒素原子が塩基性官能基の一部として作用する。また、ピロール、インドールを除けば、環構造内に窒素原子を含有させると、その窒素原子が電子を局在化させる効果があるため、ベンゼンに代表される炭素—水素のみから構成される芳香族環状構造にくらべて π 電子密度が低下するため、その耐酸化性が炭素—水素のみから構成される環状構造に比べて向上する。

【0105】

これらの点から、 R_y が有する芳香族環状構造がC、HおよびNのみから構成され、窒素原子を環内に含む構造 ($R_y - 1$) であることが望ましい。

【0106】

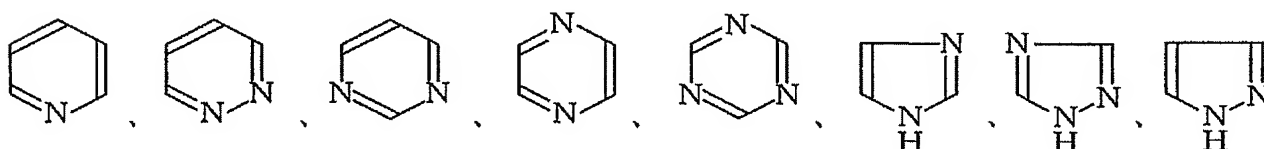
また芳香族環状構造 ($R_y - 1$) の中でも、単環構造である芳香族環状構造 ($R_y - 2$) が、剛直な多環構造を含有することによる粘性の増大や官能基含有量も少なくなるという2環以上の多環構造のものに比べて望ましい。

【0107】

芳香族環状構造 ($R_y - 2$) としては、つぎの化合物から誘導される構造単位が例示できる。

【0108】

【化23】

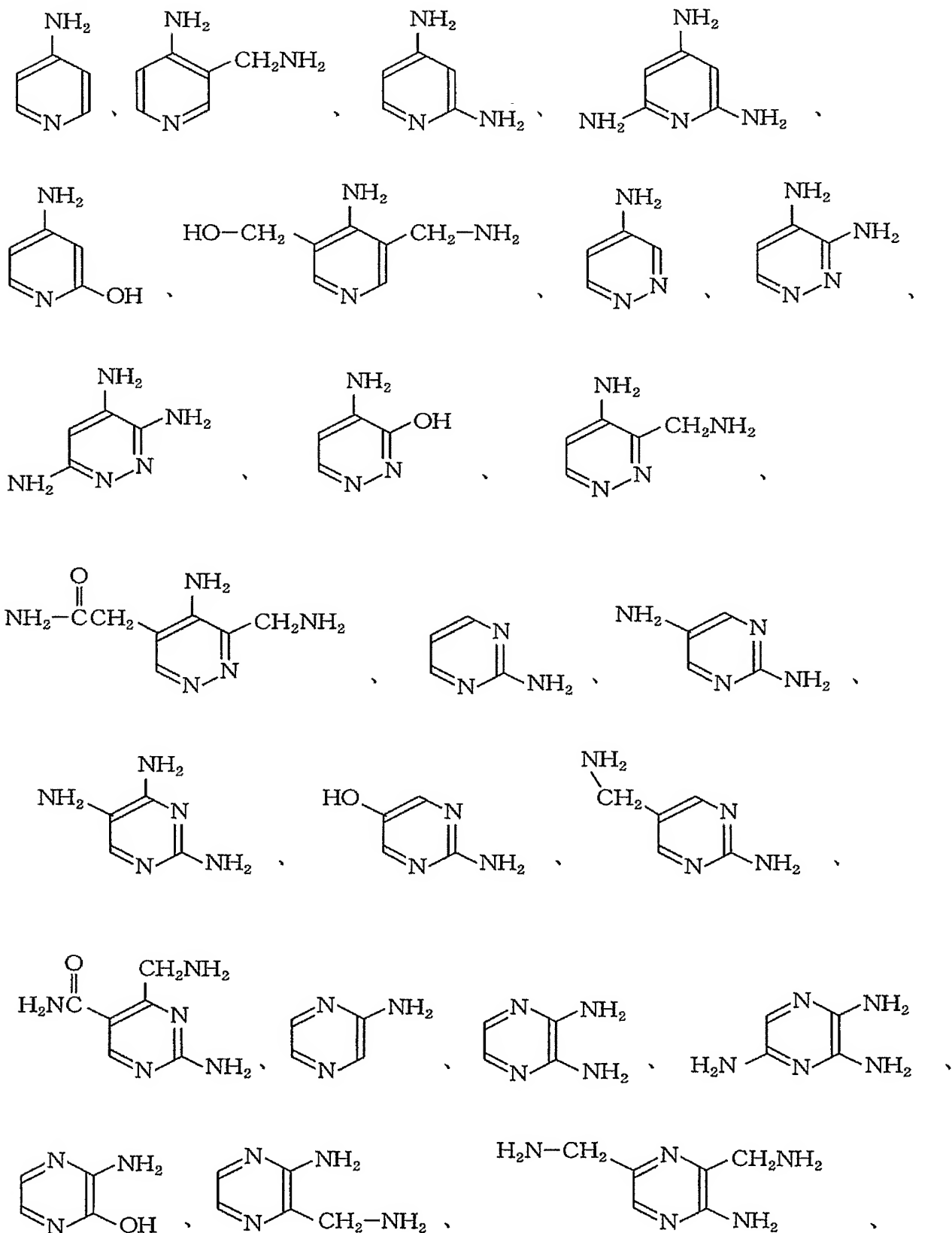


【0109】

またさらに、塩基点向上の観点からは、芳香族環状構造 ($R_y - 2$) が環外にも塩基性官能基を含有することが望ましい。そのような環外にも塩基性官能基を含有する ($R_y - 2$) としての具体的としては、つぎのような化合物から誘導されるものが例示できる。

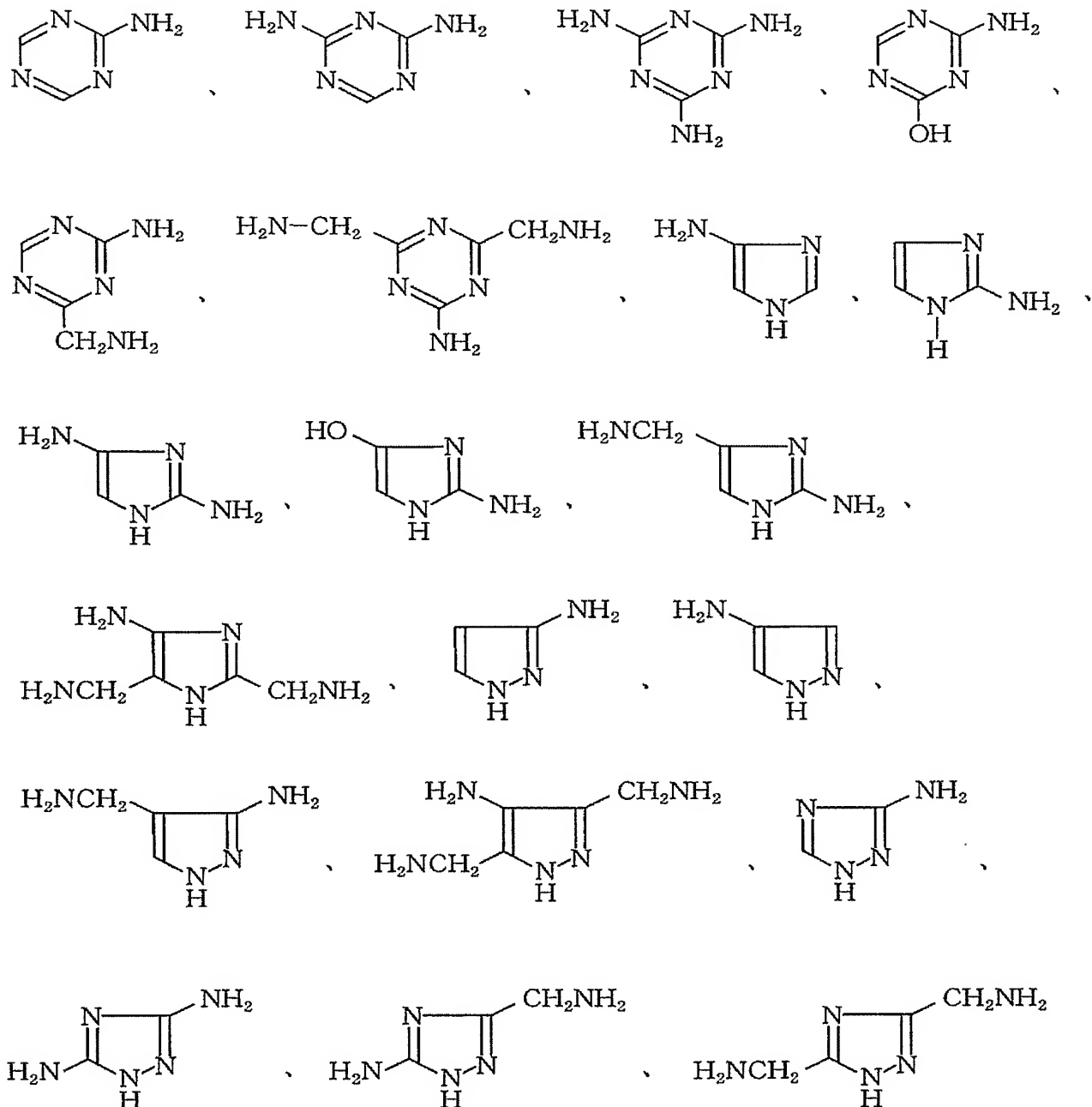
【0110】

【化 2 4】



【 0 1 1 1 】

【化 2 5】



【 0 1 1 2 】

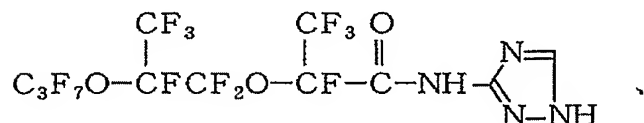
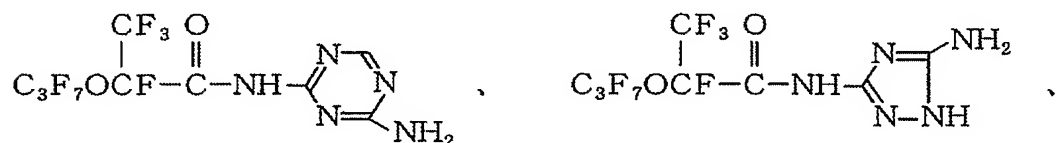
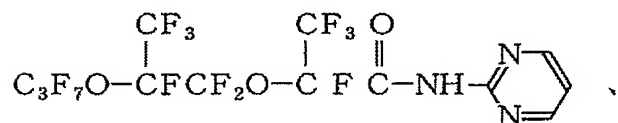
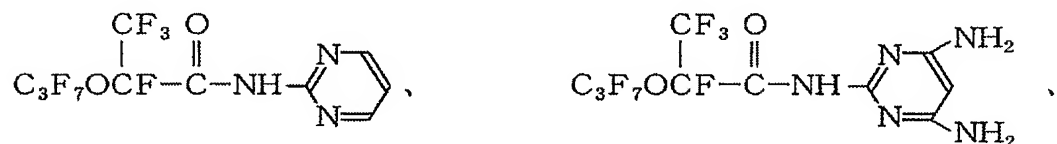
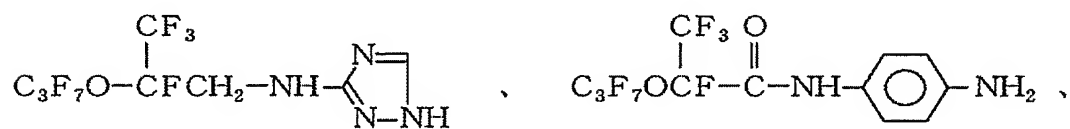
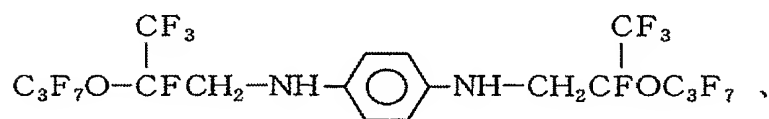
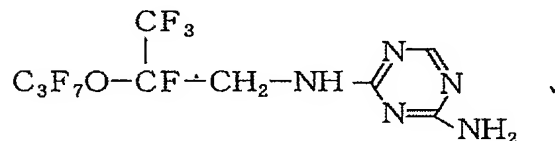
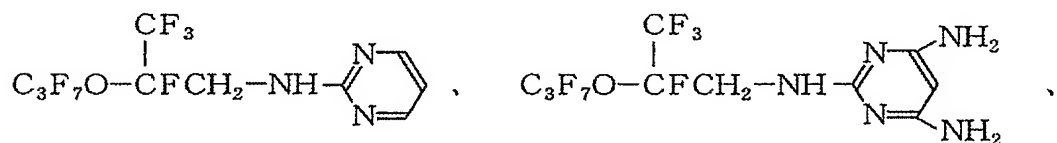
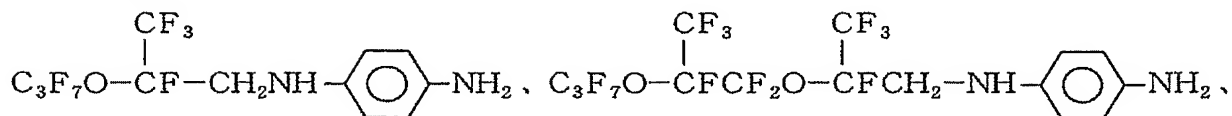
以下に、式（１）で示される本化合物として望ましいものの具体例を以下の式（１２）に示すが、これらのみに限定されるものではない。また、これらは、後述する新規化合物の例示でもある。

【 0 1 1 3 】

式 (12)

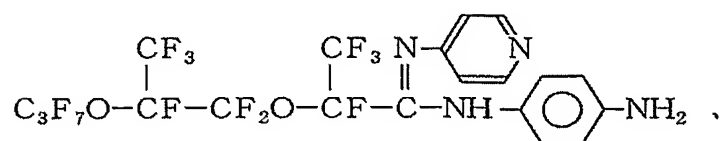
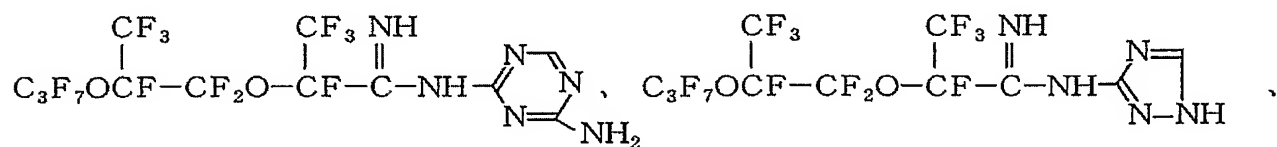
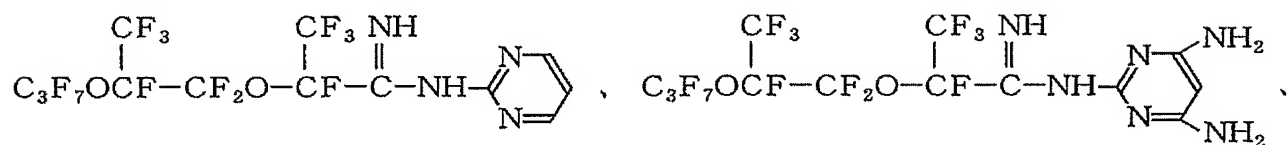
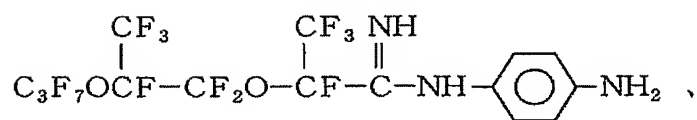
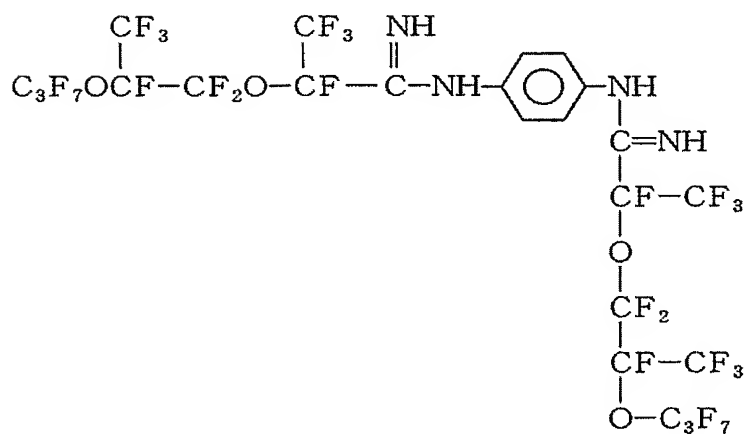
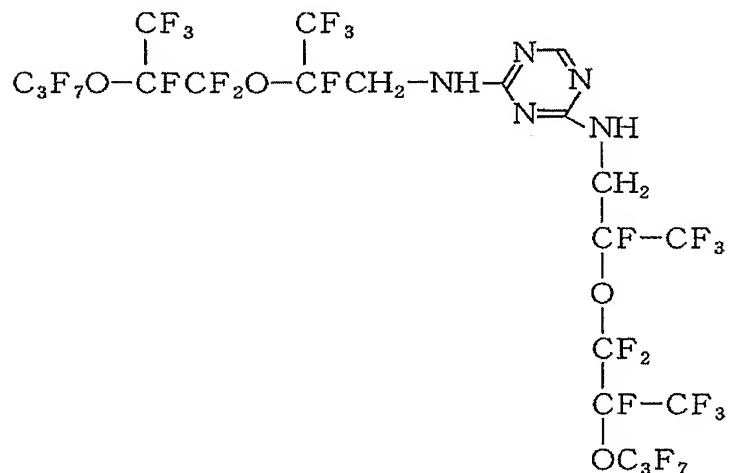
【0 1 1 4】

【化 26】



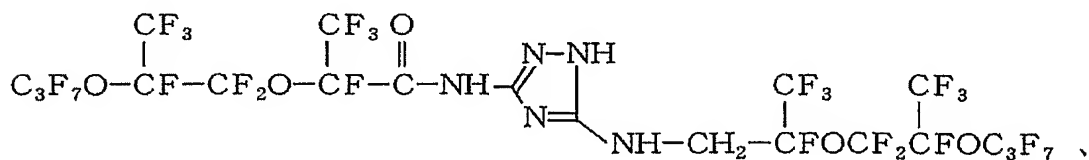
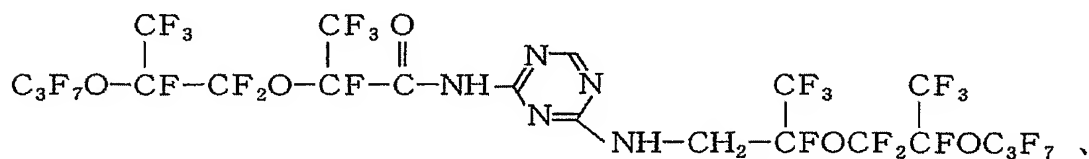
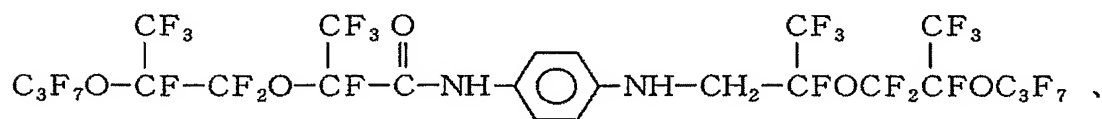
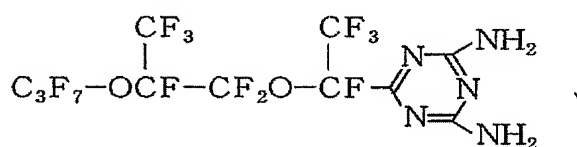
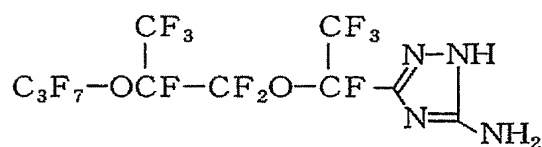
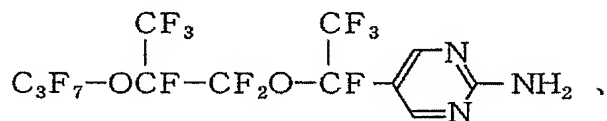
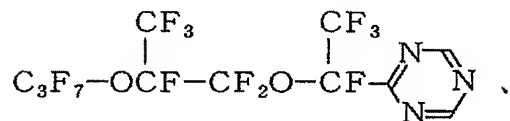
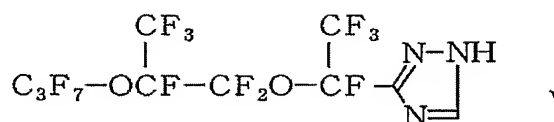
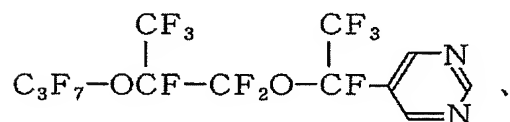
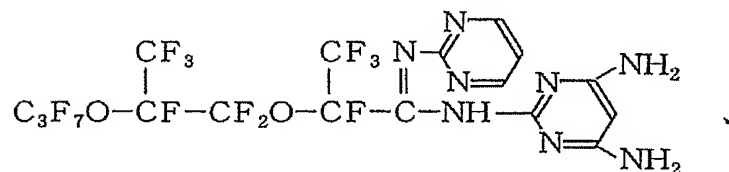
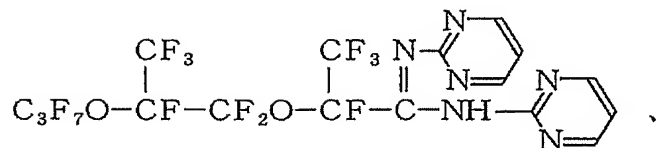
【0115】

【化 2 7】

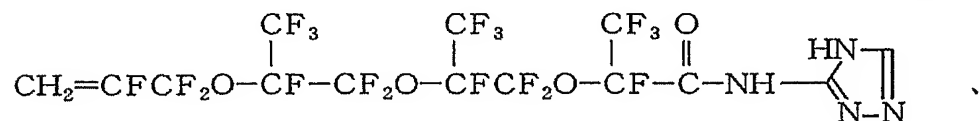
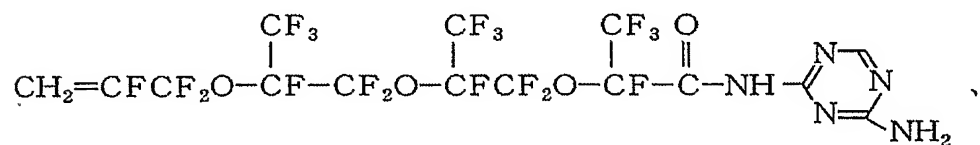
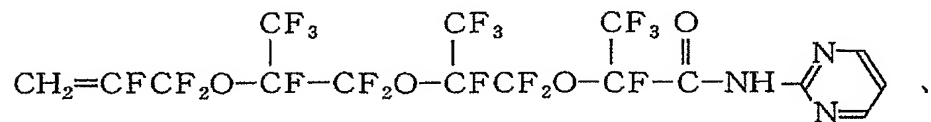
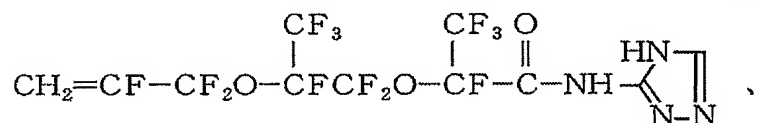
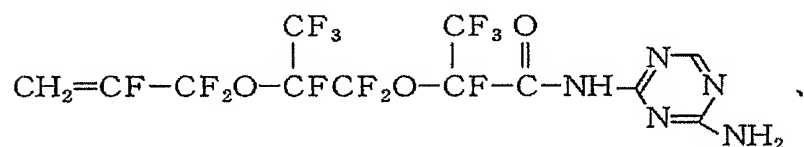
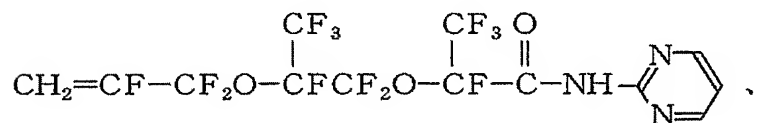
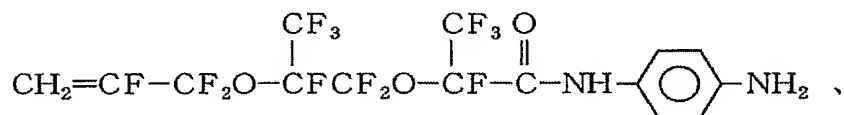
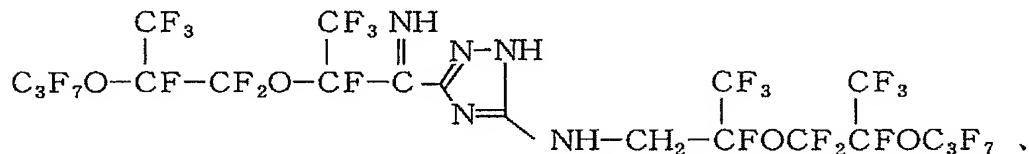
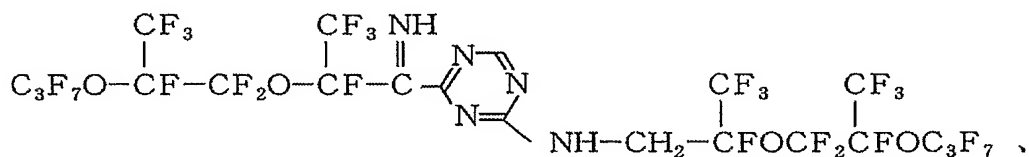


【 0 1 1 6 】

【化 28】

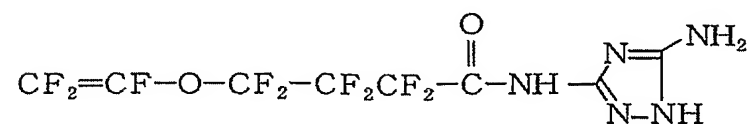
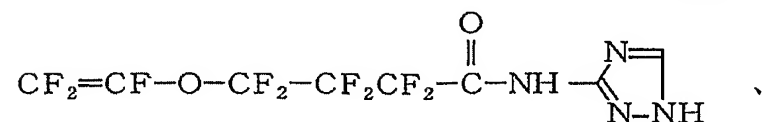
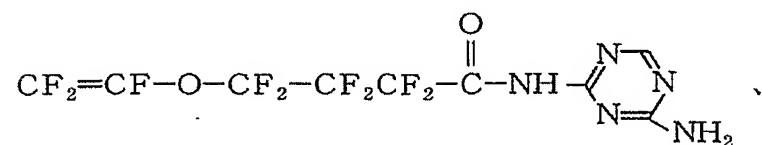
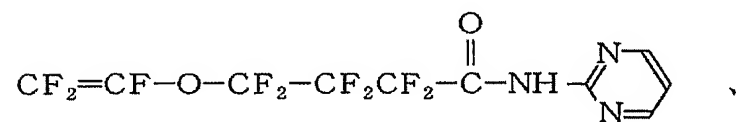
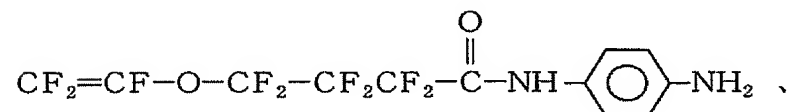
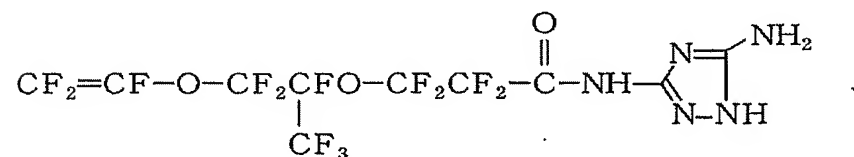
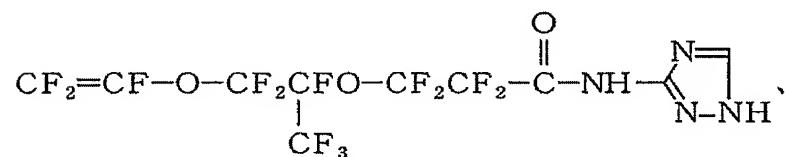
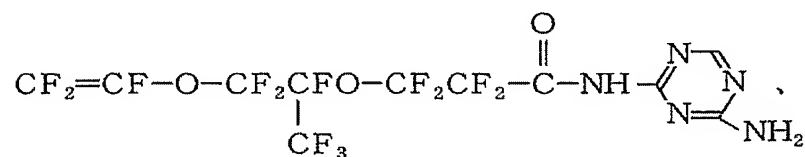
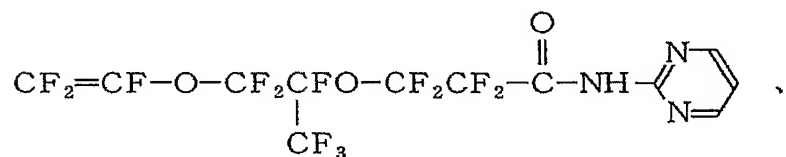
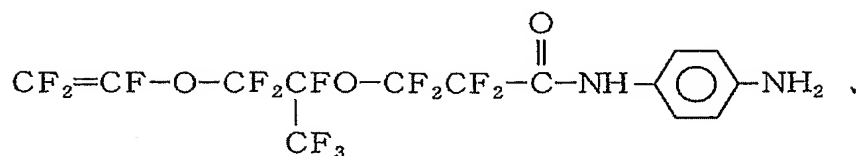


【0117】

$$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CF}_2\text{O}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\overset{\text{NH}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CFOCF}_2}}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CFOCF}_2}}-\text{C}_3\text{F}_7$$


出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 3 5 8 0

【化 30】



【0119】

本化合物は、含フッ素エーテル化合物と塩基性官能基含有芳香族化合物を出発原料とし、任意の結合形成反応を用いることにより合成することができる。結合形成反応としては、置換反応、付加反応などがあり、その反応様式としては求核反応、求電子反応、ラジカル反応などがあげられるが、任意の結合形成反応、反応様式を用いてもよい。

【0120】

上述のように、耐酸化性、耐薬品性などの点で望ましい結合として、C-C結合、エステル結合、エーテル結合、酸アミド結合、酸イミド結合、アミノ結合、イミド結合、などがあげられる。さらには、C-C結合、酸アミド結合、アミノ結合、イミド結合が望ましい。これらの結合は後述する結合形成反応により形成され、本化合物を与える。

【0121】

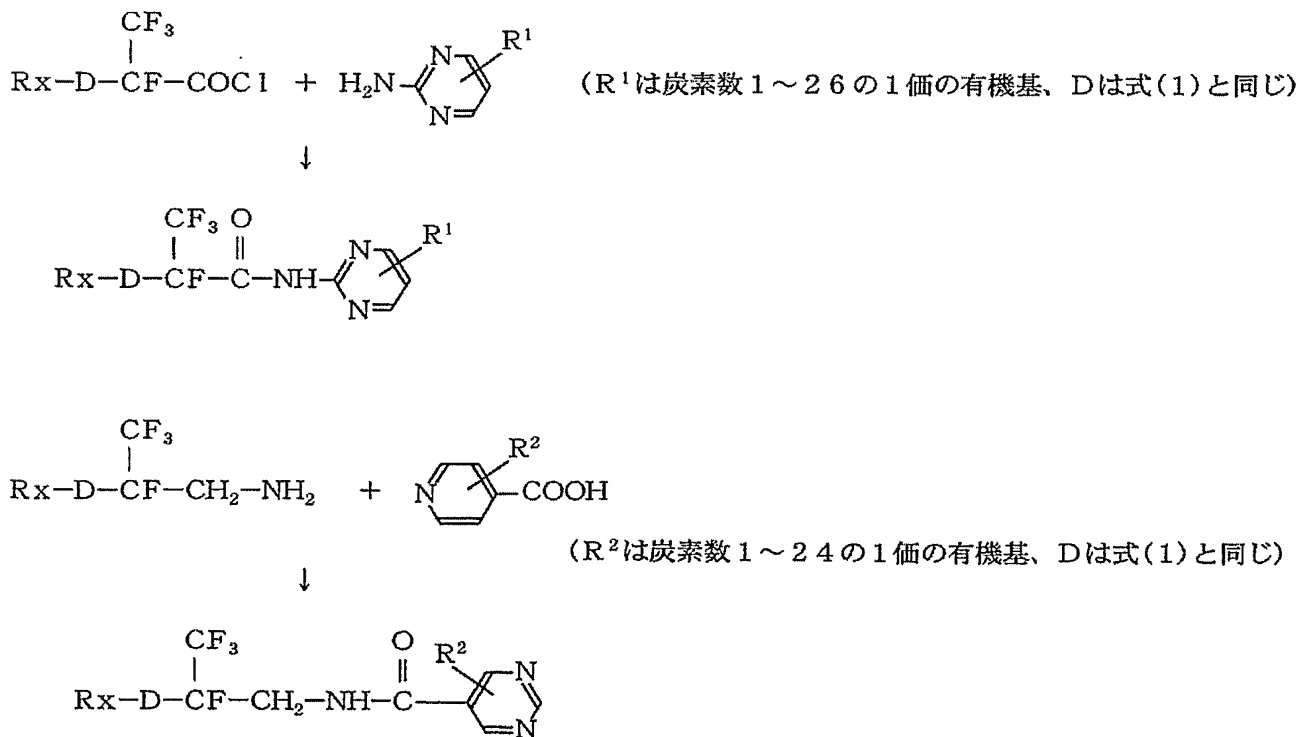
本化合物は含フッ素エーテル化合物と塩基性官能基含有芳香族化合物を出発原料とする場合が多いが、出発当該化合物を得る場合、具体的に一例をあげると、出発原料である含フッ素エーテル化合物が末端にカルボン酸を含有する場合、有機基R_yの出発原料である塩基性官能基をもつ芳香族化合物がアミノ基を含有していれば、脱水剤を用いた縮合、またはカルボン酸を酸クロライドに変換しそのアミノ基との求核反応によりアミド結合を形成することにより、本化合物を得ることができる。また、出発原料である含フッ素エーテル化合物が末端にアミノ基を含有する場合、有機基R_yの出発原料である塩基性官能基をもつ芳香族化合物がカルボン酸基を含有していれば、同様の反応により、本化合物を得ることができる。

【0122】

一例をあげると以下のような反応になる。

【0123】

【化31】



【0124】

また、出発原料である含フッ素エーテル化合物が末端にシアノ基を含有する場合、有機基R_yの出発原料である塩基性官能基をもつ芳香族化合物がアミノ基を含有していれば、付加反応によりイミノ結合を形成することにより、本化合物を得ることができる。また、出発原料である含フッ素エーテル化合物が末端にアミノ基を含有する場合、有機基R_yの

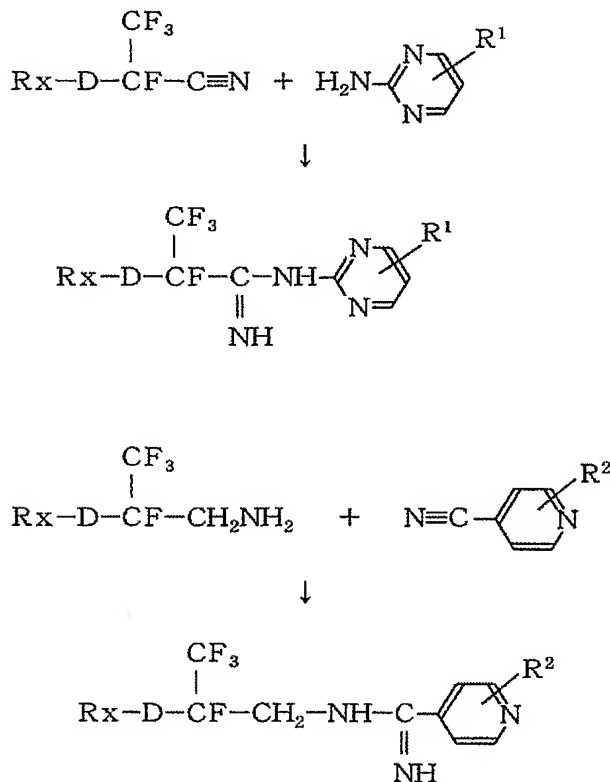
出発原料である塩基性官能基をもつ芳香族化合物がシアノ基を含有していれば、同様の反応により、本化合物を得ることができる。

【0125】

一例をあげると以下のような反応になる。

【0126】

【化32】



【0127】

このように、含フッ素エーテル化合物と塩基性官能基含有芳香族化合物を出発原料とし、任意の結合形成反応を用いることにより、本化合物を合成することができる。

【0128】

本化合物においては、上述したように、有機基R_yに含有される塩基性官能基は容易に塩に変換され、その塩としての特徴を生かした化合物としても利用することもできる。例えばアミン類、イミン類、エナミン類、ケチミン類、アジン類を含有する化合物と例えばC₆H₅Iといった炭素カチオンとして反応しうる化合物と反応させることにより、4級アンモニウム塩の形で塩にすることができる。塩にすることにより、イオン性液体や太陽電池電解質といった用途に利用することができる。

【0129】

本化合物からイオン性液体とする場合、本化合物はその塩基性官能基を利用してイオン性液体のカチオン部位として利用しうるのであるが、合成するにあたっては、種々の公知の手法、たとえばアニオン交換法、酸エステル法、中和法などが利用できる。

【0130】

芳香族環状構造(R_y-1)、(R_y-2)のように、芳香族環状構造内に含有された窒素原子が塩基性官能基の一部を形成する場合も、イミン類やアジン類となるため、それらの化合物と例えばC₆H₅Iといった炭素カチオンとして反応しうる化合物と反応させることにより、4級アンモニウム塩の形で塩にすることができる。芳香族環状構造内に含有される窒素原子由来の塩基性官能基を塩にすることにより、環外窒素原子由来の塩基性官能基のみを塩にする場合に比べて、塩濃度を向上、また耐酸化性を向上させることができる。塩濃度の向上と耐酸化性の向上により、イオン性液体や太陽電池電解質として用いる場

合、より優れた効果を示すことができる。

【0131】

なお後述するように、塩基性官能基を含む本化合物と酸との組成物は液化しやすいため、容易にイオン性液体となりうる。

【0132】

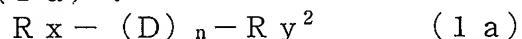
塩基性官能基を含有する本化合物から塩を合成する場合には、その対アニオンは任意のアニオンでよい。例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- といったハロゲン原子由来のアニオン、 HSO_3^- 、 NO_3^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- といった無機酸由来のアニオン、 CF_3SO_3^- 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{OCOCF}_3$ といった有機酸由来のアニオンなどが対アニオンとして用いられる。

【0133】

特にイオン性液体として望ましい対アニオンは、 Cl^- 、 Br^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{OCOCF}_3$ などがあげられる。

【0134】

なお、式(1)で示される含フッ素エーテル単位を含む芳香族化合物のうち、式(1a)：



(式中、 $-\text{D}-$ は $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{X}^1\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}^1)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{X}^2)-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{X}^2\text{O})-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{X}^2\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{X}^2\text{O})-$ 、 $-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ および $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3))-$ よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエーテル単位；

n は1～20の整数；

X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；

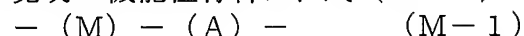
R_y^2 は、C、HおよびNのみからなる芳香族環状構造を含み、アミノ基、イミノ基、エナミン型塩基性官能基、ケチミン型塩基性官能基および／またはそれらの塩を環構造中にまたは置換基として有する炭素数2～30の1価の有機基（ただし前記Dは含まない）；
 R_x はエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基、末端にエチレン性二重結合を有するエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基、末端に官能基を有するエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基および R_y よりなる群から選ばれる少なくとも1種の1価の有機基であって、ただし前記Dは含まない）で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0135】

この新規化合物としては、たとえば上記式(12)で示されるものが例示できる。

【0136】

本発明の機能性材料は、式(M-1)：



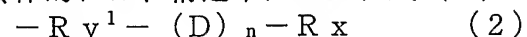
で示され、構造単位Mを1～100モル%および構造単位Aを0～99モル%含む含フッ素重合体を単独でまたは他の成分と共に含む材料という形でも提供できる。

【0137】

構造単位Mは、つぎに説明するとおり、上記芳香族化合物由来の構造単位を側鎖または主鎖に含む構造単位である。

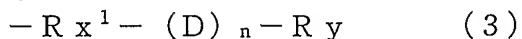
【0138】

具体的には、構造単位Mは、式(2)：

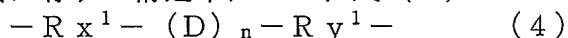


(式中、D、 R_x および n は式(1)と同じ； R_y^1 は塩基性官能基および／または該塩

基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数 2～30 の 2 価の有機基（ただし前記 D は含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位 M1、式（3）：



（式中、D、R_y および n は式（1）と同じ；R_x¹ はエーテル結合を含んでもよい炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基および R_y¹ よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の有機基であって、ただし前記 D は含まない）を含む含フッ素エーテル単位を側鎖に有する構造単位 M2、式（4）：



（式中、D および n は式（1）と同じ；R_y¹ は式（2）と同じ、R_x¹ は式（3）と同じ）を含む含フッ素エーテル単位を主鎖に有する構造単位 M3、または構造単位 M1～M3 の 2 種以上である。

【0139】

また、構造単位 A は構造単位 M1～M3 を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位である。

【0140】

かかる含フッ素重合体は結晶性でも非晶性でもよいが、成形・加工容易性、低粘性、均一性の点から非晶性であることが好ましい。

【0141】

式（M-1）で示される含フッ素重合体の分子量は、含フッ素重合体の種類や用途によって異なり適宜選択されるが、たとえば平均重合度において 5～10、000 の含フッ素ポリマーである。数平均分子量では 500 以上、好ましくは 2,000 以上で、1,000、000 以下、好ましくは 100、000 以下、特に 50、000 以下の範囲から選ばれるものが好ましい。

【0142】

具体的に好ましい分子量は、用途によって適宜選択されるが、イオン性液体や太陽電池電解質といった用途では、粘性を調整する目的で選択され、一般的にこれらの用途では粘度を低く設定することが好ましく、500 Pa・s 以下、さらには 100 Pa・s 以下、特に 50 Pa・s 以下が好ましく、下限は 0.01 Pa・s、さらには 0.05 Pa・s、特に 0.1 Pa・s が好ましい。

【0143】

本含フッ素重合体は、構造単位 M を 1～100 モル% および構造単位 A を 0～99 モル% 含むが、塩基性・誘電率といった R_y 由来の作用効果を有効に活用する点からは構造単位 M の含有率が高いほうが望ましい。ただ、構造単位 A の含有させることにより、構造単位 A 由来の作用効果を加えてもよい。また、構造単位 M が単独重合性の低いまたはない場合は、構造単位 A で示される共重合成分が必須となる。ただし、構造単位 M の含有率が 40 モル% 未満であると構造単位 M 由来の作用効果が低くなるので、構造単位 M の含有率は 40 モル% 以上であることが望ましい。

【0144】

重合方法としては、カチオン重合、ラジカル重合、アニオン重合、重縮合、重付加反応など公知の手法のうち好適なものを選べばよい。工業的实施の容易性からラジカル重合、重縮合が望ましい。ラジカル開始剤としては、アゾ化合物、無機過酸化物、有機過酸化物、光、電子、放射線など任意のものを選ぶことができ、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合など、任意の手法で行うことができる。また、重縮合反応、重付加反応も、溶液重合、熱重合、界面重合など任意の手法で行なうことができる。

【0145】

ラジカル重合を行う場合は、前述した R_x または R_y 由来のエチレン性二重結合が重合サイトとして利用できる。重縮合、重付加反応を行う場合は、R_x、R_y 由来の官能基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアナート基、水酸基、カルボニル基、スルホニル

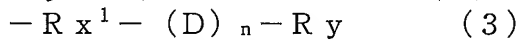
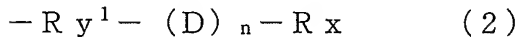
基、リン酸エステル基などが重合サイトとして利用できる。

【0146】

本重合体をラジカル重合で得る場合は、前記式(1)で示される芳香族化合物の有機基 R_x または R_y に含有されるエチレン性二重結合を重合サイトとし、該化合物をモノマーとして用い、上述のラジカル開始剤、ラジカル重合方法を用いて重合できる。

【0147】

また、側鎖に官能基を含有するエチレン性二重結合をもったモノマーをラジカルにより重合し、そののちにその官能基と R_x^1 または R_y^1 に含有される官能基との結合形成反応により、式(2)、(3)：



を側鎖にもつ本重合体を合成することができる。このように高分子反応により本重合体を合成する場合の結合形成反応も、上述した化合物の場合の結合形成反応と同じく、公知の任意の反応を用いることができる。望ましくはC-C結合、エステル結合、エーテル結合、酸アミド結合、酸イミド結合、アミノ結合、イミド結合などがあげられる。さらには、C-C結合、酸アミド結合、アミノ結合、イミド結合が好ましい。

【0148】

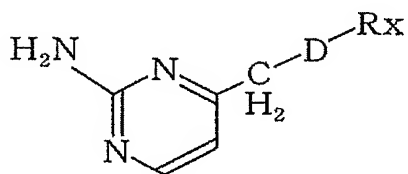
アミノ基やイミノ基の窒素原子は、特にラジカルをトラップする作用が大きく、 R_x 、 R_x^1 または R_y 、 R_y^1 にアミノ基やイミノ基を含有する場合、式(1)の芳香族化合物のうちエチレン性二重結合を含有する化合物をモノマーとして用いてのラジカル重合は、低分子量化、収率の悪化が著しい。このような場合、上述したように側鎖に官能基を含有するエチレン性二重結合をもった重合性良好なモノマーをラジカルにより重合し、そののちに当該官能基と R_x^1 または R_y^1 に含有される官能基との結合形成反応により、式(2)、式(3)で示される構造単位M1、M2を側鎖にもつ重合体を得る方法が望ましい。

【0149】

一例をあげると、アクリル酸クロライドをラジカル重合し、収率よく重合体を得た後、側鎖に酸クロライドをもつ当該重合体と、式(2)で示される構造単位M1の出発原料となる、酸クロライドと反応し結合を形成するアミノ基と官能基としてもつつぎの化合物、

【0150】

【化33】



【0151】

(式中、 R_x および D は式(1)と同じ)

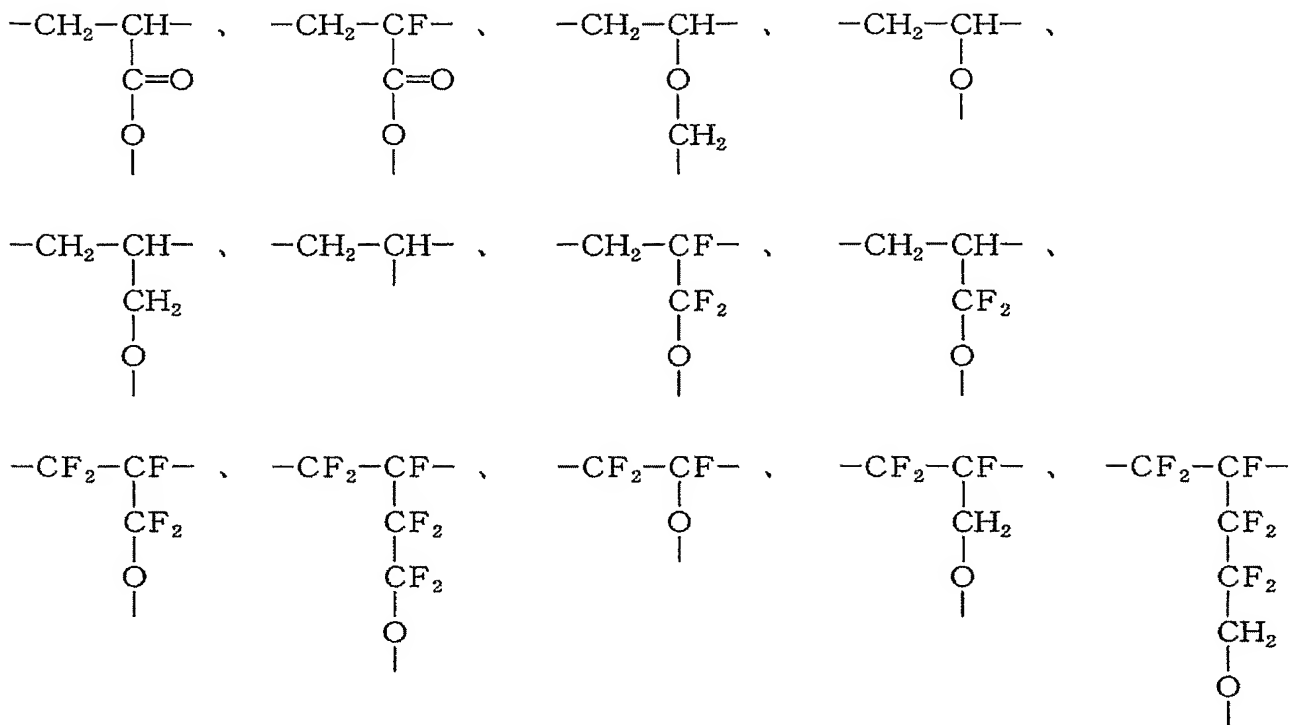
を反応させることにより、該化合物由来の構造単位を側鎖にもつアクリル酸アミドが得られる。

【0152】

ラジカル重合により当該重合体を合成する場合の構成単位(M1)の主鎖構成単位は、例えば具体的には以下の例に示される。

【0153】

【化 3 4】



【0154】

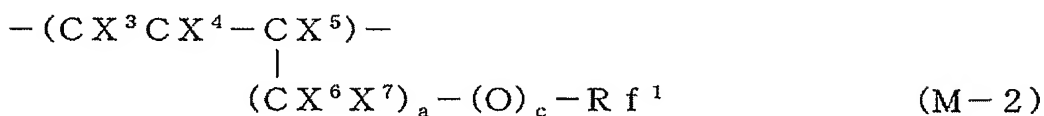
ラジカル重合により当該重合体を合成する場合の構成単位 (M1) として好ましい主鎖構成単位は以下の式 (M-2) で示される。

【0155】

式 (M-2) :

【0156】

【化 3 5】



【0157】

(式中、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；aおよびcは同じかまたは異なり0または1； Rf^1 は前記式(2)または式(3)で示される基)。

【0158】

さらに重合性の観点から望ましい構造単位は、つぎの式 (M-3)、(M-4) で示される。

【0159】

式 (M-3) :

【0160】

【化 3 6】



【0161】

(式中、 Rf^1 は前記式 (M-2) で示される基と同じ)。

【0162】

式 (M-4) :

【0 1 6 3】

【化 3 7】

$-(CF_2-CF)-$

|
O-R f¹

(M-4)

【0 1 6 4】

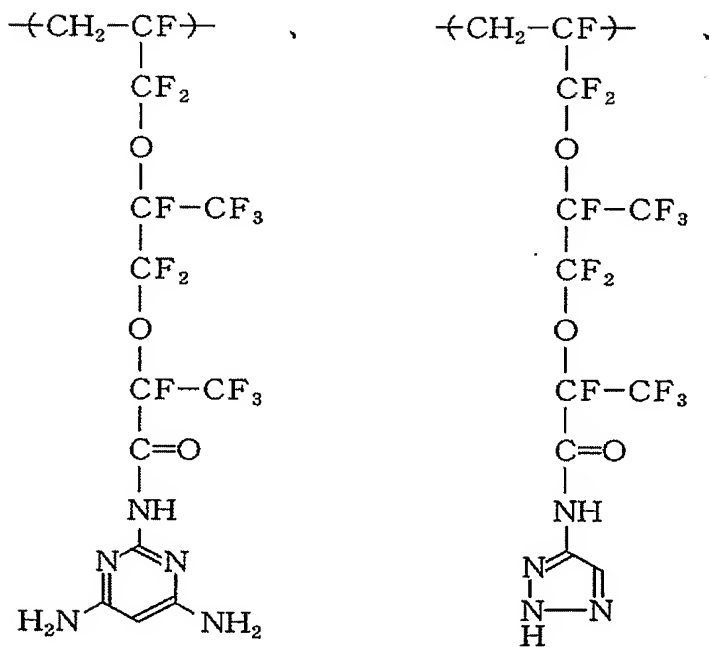
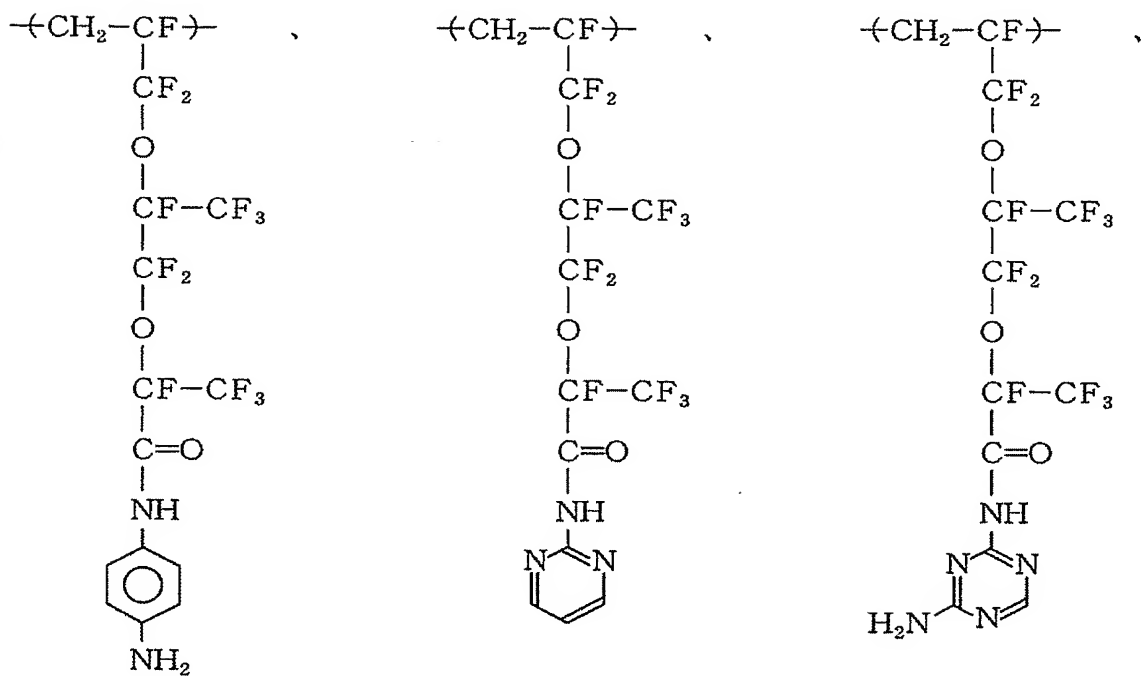
(式中、R f¹は前記式 (M-2) で示される基と同じ)。

【0 1 6 5】

構造単位Mのうち好ましい例としては、例えばつぎに示されるものがあげられる。

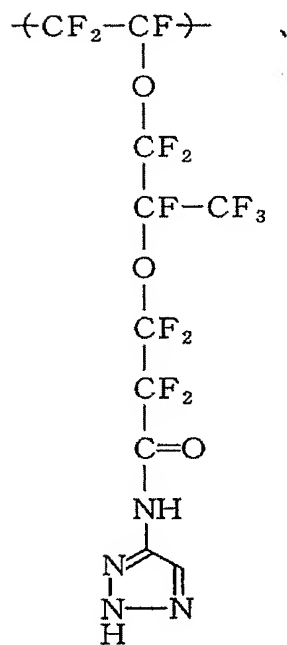
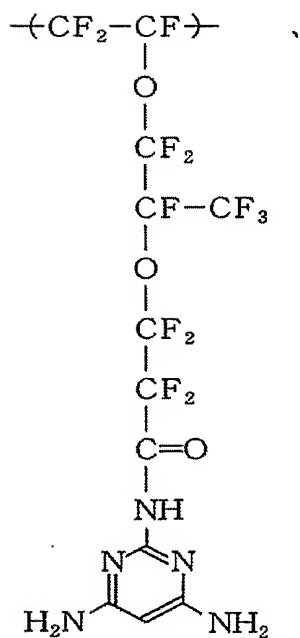
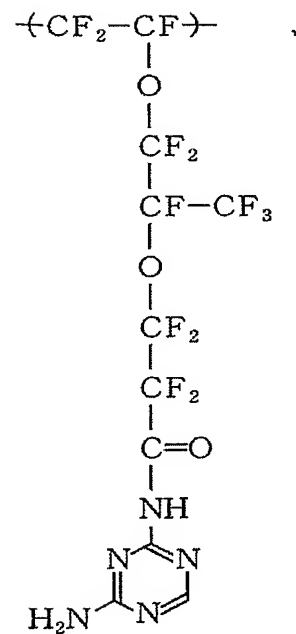
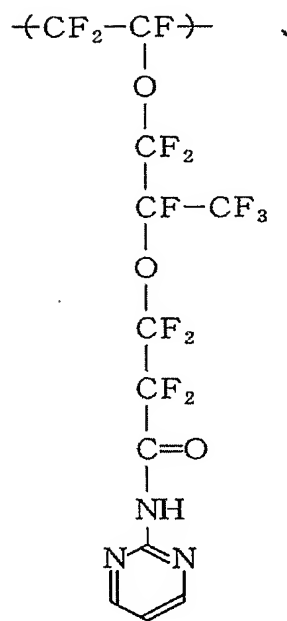
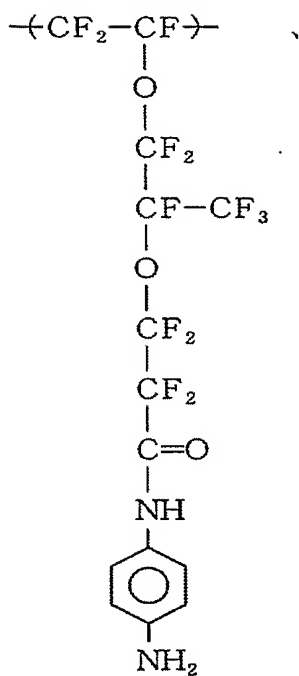
【0 1 6 6】

【化 3 8】



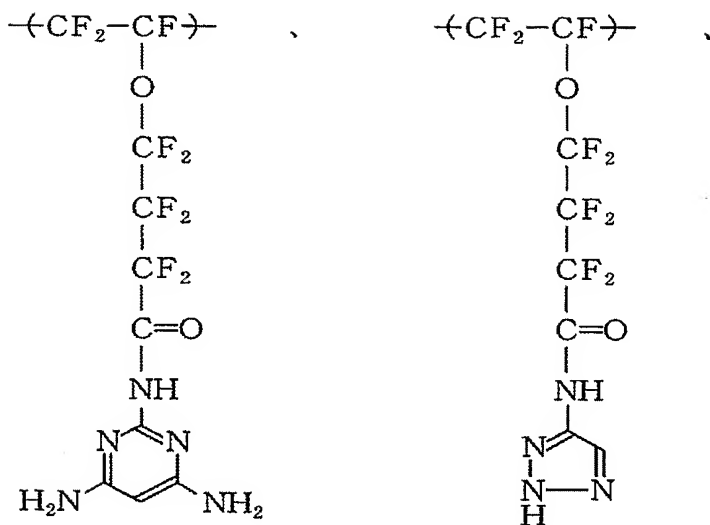
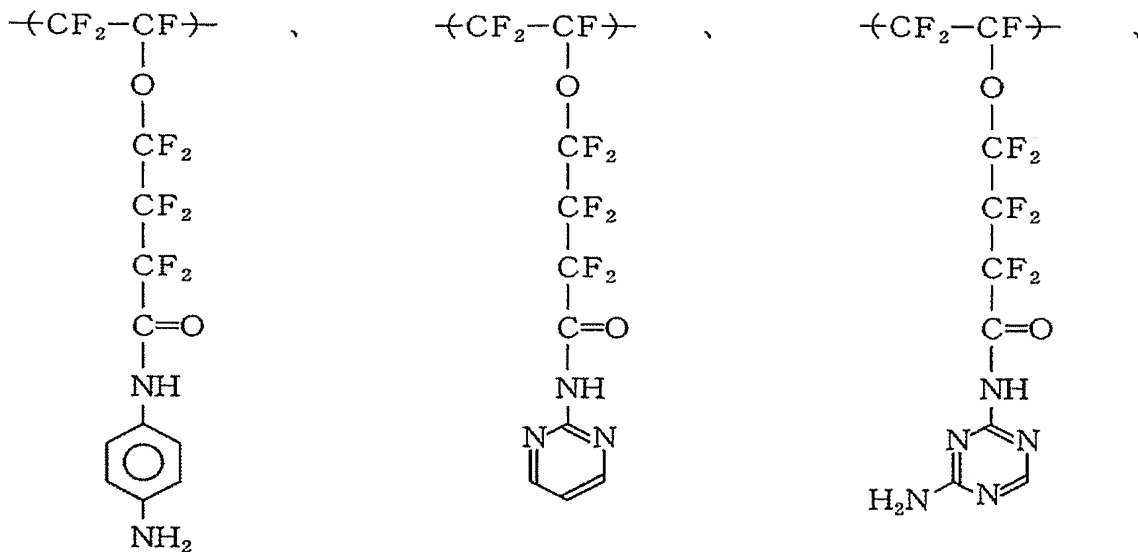
【 0 1 6 7 】

【化 3 9】



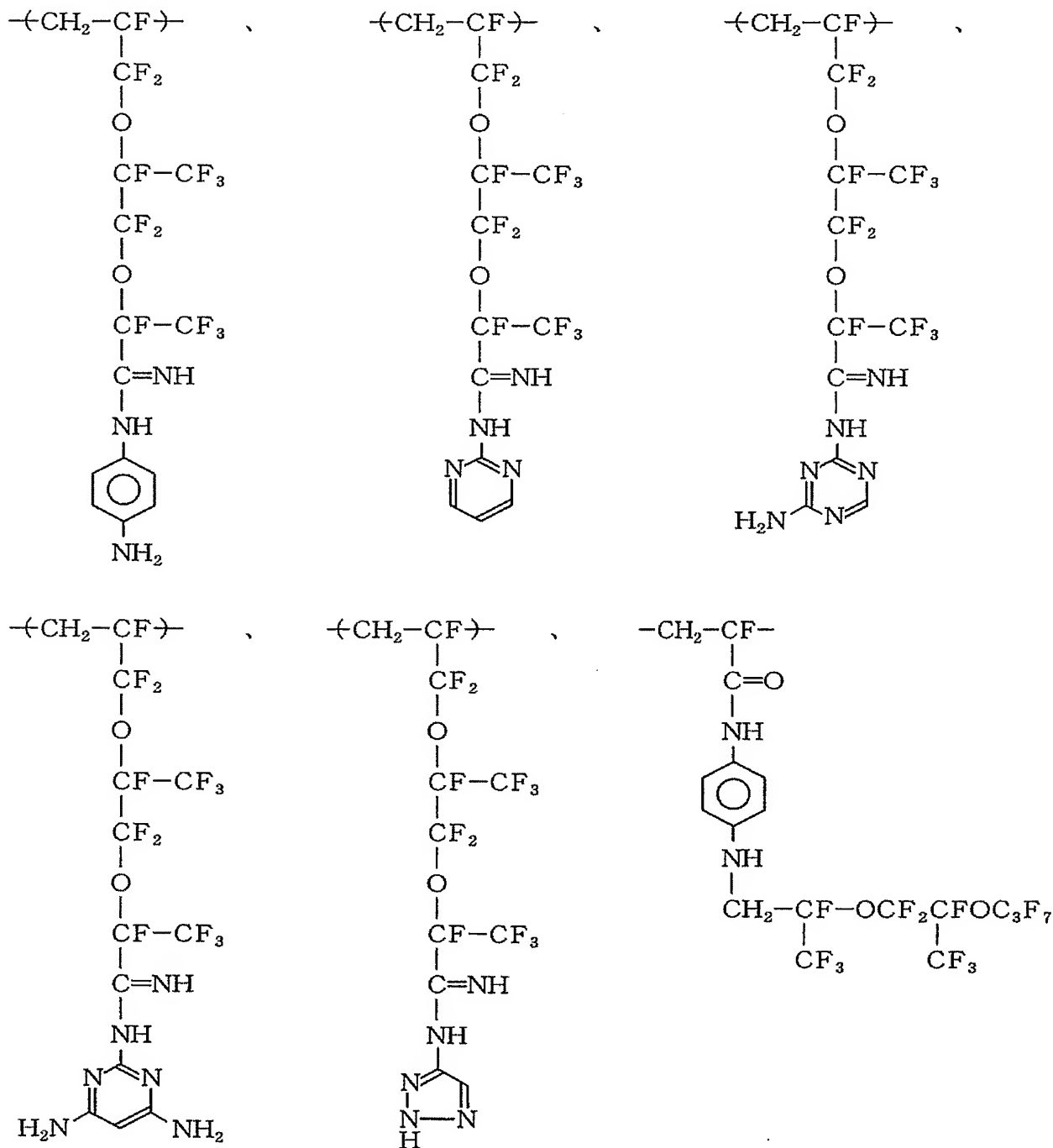
【0 1 6 8】

【化 40】



【0169】

【化 4 1】



【0170】

ラジカル重合で共重合する構造単位Aで示される共重合可能な単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン類；モノフルオロビニル、ビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；アクリル誘導体；スチレン誘導体などがあげられる。

【0171】

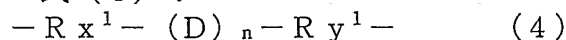
これらの中でも特にフルオロオレフィン類、さらにはビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが、耐酸化性が高いために望ましい。

【0172】

重縮合反応、付加重合反応を用いて本重合体を合成する場合は、 R_x および R_y に含有される官能基または二重結合を重合サイトとして用いることができる。その場合、構造単位Mは、式(4)で示される構造単位M3となる。

【0173】

式(4)：



(式中、Dおよびnは式(1)と同じ； R_y^1 は式(2)と同じ、 R_x^1 は式(3)と同じ)。

【0174】

重縮合反応、付加重合反応は、2, 2官能基反応による線状重合反応として公知であるもののうち、任意の手法で行うことができる。

【0175】

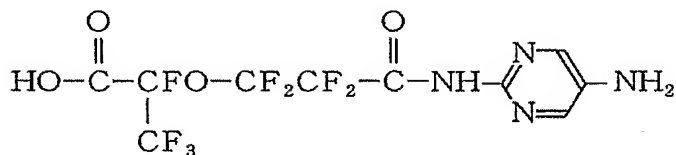
例えば、 R_y^1 にアミノ基、 R_x^1 にカルボン酸が含有される場合は、加熱または脱水剤を用いることにより該アミノ基とカルボン酸の間にアミド結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。 R_y^1 に水酸基、 R_x^1 にカルボン酸基が含有される場合は、加熱または脱水剤を用いることによりエステル結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。 R_y^1 にアミノ基、 R_x^1 に尿素基が含有される場合は、加熱または脱水剤を用いることにより該アミノ基と尿素基の間に尿素結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。更には、 R_y^1 にアミノ基、 R_x^1 にパーフルオロビニル基が含有される場合は、アミノ基にアニオンを発生させることにより、該アミノ基とパーフルオロビニル基の間にアミノ結合を生じながら重付加し、重合体を与える。また、 R_y^1 にアミノ基、 R_x^1 にシアノ基が含有される場合は、アミノ基にアニオンを発生させることにより、該アミノ基とシアノ基の間にイミノ結合を生じながら重付加し、重合体を与える。また、 R_y^1 にアミノ基、 R_x^1 にイソシアネート基が含有される場合は、アミノ基にとの反応により、該アミノ基とイソシアネート基の間に尿素結合を生じながら重付加し、重合体を与える。また、 R_y^1 にイソシアネート基、 R_x^1 にアミノ基が含有される場合は、同様の反応により重付加し、重合体を与える。

【0176】

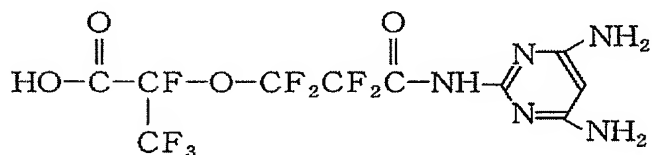
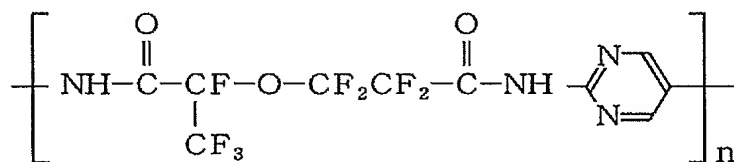
例えば、重縮合の具体例としては以下のような例をあげることができる。

【0177】

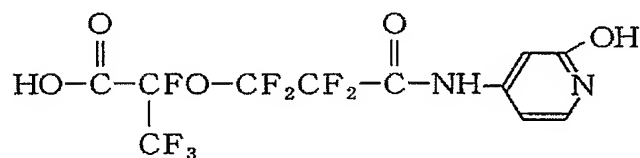
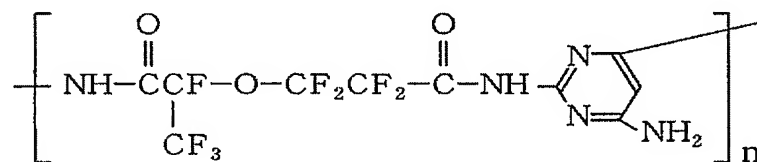
【化 4 2】



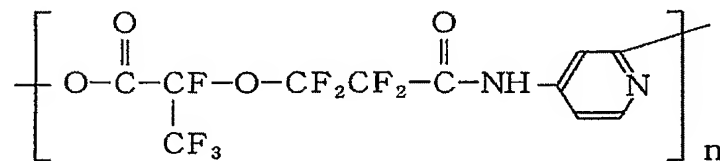
↓



↓



↓



【0178】

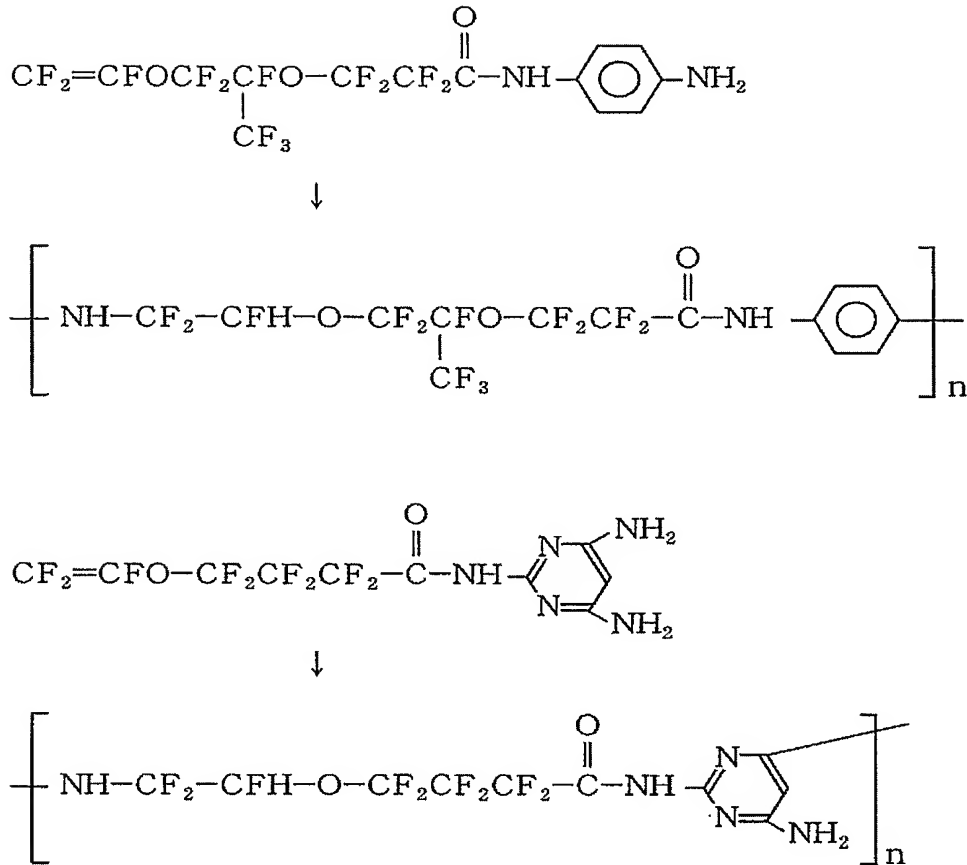
これらのうち R_{x^1} にパーフルオロビニル結合、 R_{y^1} にアミノ基があるものの付加重合反応が、合成容易性の点でより望ましい。

【0179】

その具体例としては以下のような例をあげることができる。

【0180】

【化 4 3】



【0181】

さらには、2官能性の化合物を用いることにより、 R_x^1 、 R_y^1 が同一の官能基を含有していても、重合可能である。また、 R_x^1 、 R_y^1 のどちらか一方のみが官能基を有している場合、2量体となる。

【0182】

以上の場合、該2官能性化合物は上記式(M-1)における構造単位Aを与える。

【0183】

例えば、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれにもアミノ基が含有される場合は、ジカルボン酸を加えて加熱または脱水剤を用いることにより、該アミノ基とカルボン酸基との間にアミド結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。また、 R_x^1 、 R_y^1 いずれか一方のみにアミノ基が含有される場合は、ジカルボン酸を加えて加熱または脱水剤を用いることにより、該アミノ基とカルボン酸基との間にアミド結合を生じながら重縮合し、2量体となる。 R_x^1 、 R_y^1 のいずれにも水酸基が含有される場合は、ジカルボン酸を加えて、加熱または脱水剤を用いることによりエステル結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。 R_x^1 、 R_y^1 のいずれか一方のみに水酸基が含有される場合は、2量体となる。 R_x^1 、 R_y^1 の一方にアミノ基が含有され、他方に尿素基が含有される場合は、加熱または脱水剤を用いることにより該アミノ基と尿素基の間に尿素結合を生じながら重縮合し、重合体を与える。この場合、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれか一方のみにアミノ基が含有される場合は、2量体となる。さらには、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれにもアミノ基が含有される場合は、パーフルオロビニル基を両末端にもつ化合物を加え、アミノ基にアニオンを発生させることにより、該アミノ基とパーフルオロビニル基の間にアミノ結合を生じながら重付加し、重合体を与える。この場合、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれか一方のみにアミノ基が含有される場合は、2量体となる。また、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれにもアミノ基が含有される場合は、シアノ基を両末端に含有される化合物を加え、アミノ基にアニオンを発生させることにより、該アミノ基とシアノ基の間にイミノ結合を生じながら重付加し、重合体を与える。この場合、 R_x^1

、 R_y^1 のいずれか一方のみにアミノ基が含有される場合は、2量体となる。また、 R_y^1 、 R_x^1 にアミノ基が含有される場合は、イソシアネート基を両末端に含有される化合物を加えると、該アミノ基と該イソシアネート基との反応により、該アミノ基とイソシアネート基の間に尿素結合を生じながら重付加し、重合体を与える。この場合、 R_x^1 、 R_y^1 のいずれか一方のみにアミノ基が含有される場合は、2量体となる。

【0184】

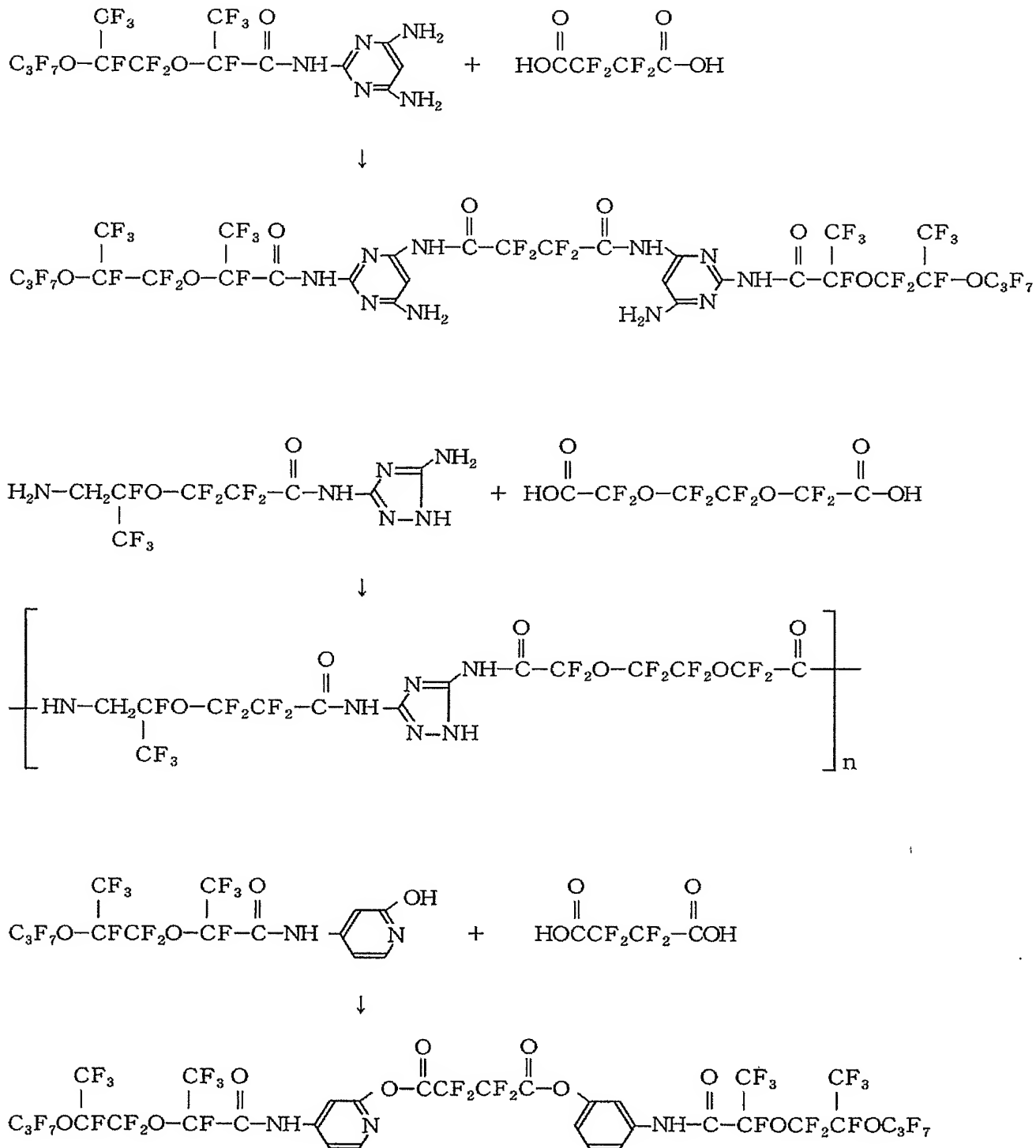
上記のような構造単位Aを構成する2官能性化合物は任意のものであってよいが、炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基であることが耐酸化性の面で望ましい。

【0185】

例えば、2官能性化合物を用いた重縮合反応の具体例としては以下のような例をあげることができる。

【0186】

【化 4 4】

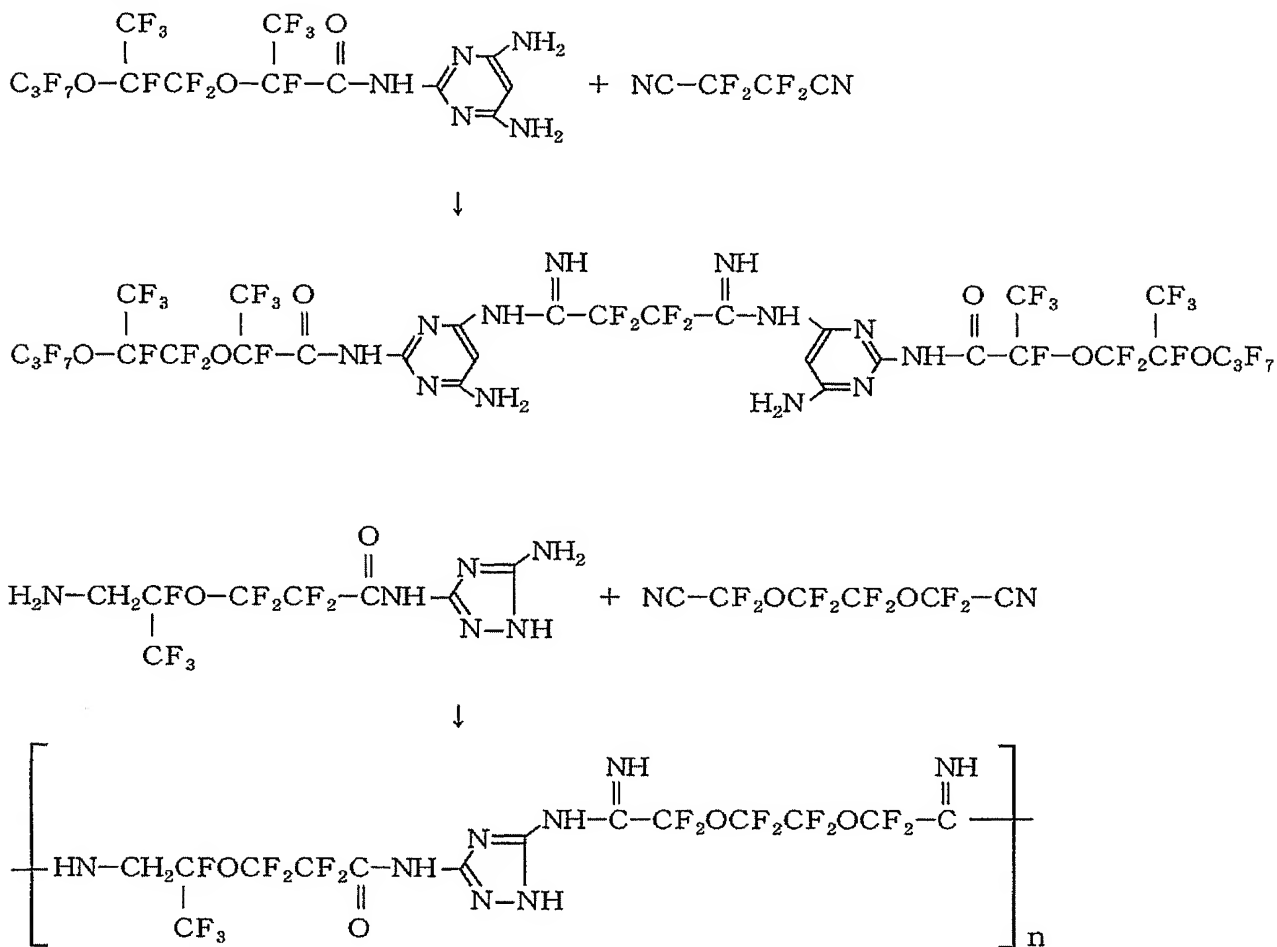


【0187】

また、2官能性化合物を用いた重付加反応の具体例としては、以下のような例をあげることができる。

【0188】

【化 4 5】



【 0 1 8 9 】

本発明の前記式（１）の芳香族化合物および式（Ｍ－１）の含フッ素重合体は、上述したように種々の機能を有しており、単独で、または他の成分と混合して機能性材料として使用できる。それらの使用形態は目的とする機能性材料に応じて適宜選定される。

【0 1 9 0】

機能性材料としては、たとえばイオン性液体、太陽電池の電解質、潤滑剤、除酸剤、ア
クチュエーター材料などが例示できる。

【 0 1 9 1 】

配合可能な他の成分としては、目的とする機能性材料により適宜選定すればよいが、たとえば潤滑剤、アクチュエーター材料などとして使用する場合は、有機酸または無機酸を配合してもよいし、太陽電池の電解質の場合は有機溶媒、無機酸を配合してもよい。また、イオン性液体として使用する場合は、他のイオン性液体や有機溶媒などと配合してもよい。

【 0 1 9 2 】

ここでいう有機酸および無機酸とは、 H^+ を放出するブレンステッド型の酸と H^+ を放出しない酸であるルイス酸の双方を含んでいる。

【0 1 9 3】

酸は任意のものであってもよいが、 H^+ を放出するブレンステッド型の酸としては、テトラフルオロホウ酸、タングステン酸、クロム酸、ヘキサフルオロ燐酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、燐酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、チオシアン酸などの無機酸；トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸

、*n*-ヘキサンスルホン酸、*n*-オクチルスルホン酸、セチルスルホン酸、*p*-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、2-スルホ安息香酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホセバシン酸などの有機酸などがあげられる。そのほか、アクリル酸、メタクリル酸、側鎖にカルボン酸を有するスチレン、側鎖にスルホン酸を有するスチレン、ナフィオン（デュポン社の商標）に代表される側鎖にスルホン酸を含有するパーフルオロスルホン酸系高分子、フレミオン（旭硝子（株）の商標）に代表される側鎖にカルボン酸を含有するパーフルオロカルボン酸系高分子、側鎖にリン酸を含有するパーフルオロリン酸系高分子、主鎖または側鎖にスルホニルイミドを含有するパーフルオロイミド系高分子といった固体高分子酸があげられる。

【0194】

H⁺を放出しない酸であるルイス酸としては、ホウ素、アルミニウム、シリカ、また、遷移金属、例えばモリブデン、タングステン、アンチモン、クロム、チタン、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、バナジウム、タンタル、オスミウム、銅、亜鉛などの酸化物や、当該金属のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭素化物、ヨウ化物）といった無機酸、*m*、または *p*-ニトロトルエン、ニトロベンゼン、*p*-ニトロフルオロベンゼン、*p*-ニトロクロロベンゼン、2, 4-ジニトロトルエン、2, 4-ジニトロフルオロベンゼン、2, 4, 6-トリニトロトルエン、2, 4, 6-トリクロロベンゼンといった有機酸があげられる。

【0195】

これらの酸を配合する対象としては前記芳香族化合物でも含フッ素重合体でも良い。芳香族化合物の場合は、潤滑剤、イオン性液体用の機能性材料として有利であり。また含フッ素重合体の場合、酸と混合させることにより粘性が下がり、粘性の低い塩の重合体として、太陽電池の電解質のほか、高分子イオン性液体としても好適である。

【0196】

また、固体状の高分子量の有機酸または無機酸と本化合物や重合体との組成物は、アクチエータとして好適な材料となる。

【0197】

本化合物または本重合体と酸は任意の割合で混合させることができるが、本化合物または重合体中の塩基性官能基またはその塩の数 (Nb1) / 有機酸または無機酸中の酸基数 (Na1) が、0.01~100であることが好ましく、さらには0.1~10であることが好ましい。

【0198】

酸以外の配合可能な成分としては、たとえば有機溶媒、本化合物以外のイオン性液体などがあげられる。有機溶媒としては、極性の高い有機溶媒、例えば、アセトニトリル、ベンズニトリルといったニトリル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートといったカーボネート類；テトラヒドロフラン、トリグリム、テトラグリムといったエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミドといったアミド類が望ましい。また、本化合物以外のイオン性液体としては、イミダゾール、ピリジンの誘導体のカチオンと Cl⁻、Br⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、⁻N(SO₂CF₃)₂、⁻C(SO₂CF₃)₂、⁻OCOCF₃ のアニオンからなるイオン性液体があげられる。

【0199】

つぎに本発明の機能性材料の具体的適用形態について、個別に説明するが、本発明の機能性材料は、かかる具体例に限定されるものではない。また、説明を芳香族化合物（本化合物）で代表させているが、式 (M-1) で示す含フッ素重合体であっても、適用可能な場合もある。

【0200】

たとえば電気化学用電解質（たとえばLi二次電池用電解質、キャパシタ用電解質など）、反応溶媒、分離抽出溶媒などとして用いられイオン性液体では、高分子量化により溶

媒との分離性、熱的安定性、製膜容易性が得られるため重合体であることが望ましい場合があり、また、気体分離膜や選択的透過膜といった機能膜用途にその応用可能性が広がるため、重合体の形で用いることが望ましい場合もある。また、太陽電池電解質では封止安定性、成形性がよくなるため、重合体であることが望ましい場合がある。

【0201】

(イオン性液体)

現在、有機塩の中でも室温で液状の塩がイオン性液体として注目をあびている。これらの塩は、高極性で蒸気圧がないなど、塩の特徴を有するため液体であるため、従来の有機溶媒の革新的な改革につながるとして、電気化学用電解質（たとえばLi二次電池用電解質、キャパシタ用電解質など）、反応溶媒、分離抽出溶媒など様々な分野でその応用が期待されている（イオン性液体、シーエムシー出版、2003）。

【0202】

イオン性液体のカチオンはイミダゾールやピリジンをその基本骨格として様々な誘導体が検討されているが、それは、融点を効果的に下げられ、粘性を低下しうるカチオンの基本骨格がイミダゾール、ピリジンの誘導体に限られるからであり、選択できる種類に限りがある。

【0203】

本化合物によれば、含フッ素エーテルを含有させることによって芳香族化合物、とりわけ多環芳香族化合物の融点をさげることができ、従って粘性も低くなる。そしてこれらは、それ自体の融点の低さ、粘性の低さから、イオン性液体のカチオン材料として好適なものとなる。含フッ素エーテル鎖が長ければ融点の低下、粘性の低下がみられるが、誘電率も低くなり、イオン性液体部材として適さなくなる。従って、イオン性液体として使用する場合は、含フッ素エーテル単位は望ましくは1～10個、さらに望ましくは1～5個であることが望ましい。また、塩基性官能基を含有する本化合物は、酸との混合によって液化しやすくなるものが多く、酸と本化合物との組成物が容易にイオン性液体となりうる。

【0204】

かかるイオン性液体は、上記電気化学用電解質、反応溶媒、分離抽出溶媒などとして有用である。

【0205】

(太陽電池の電解質)

上述したように、本化合物の1つの用途として、太陽電池電解質をあげることができる。色素増感太陽電池電解質は、現在はアセトニトリルを溶媒として用いている。しかし、アセトニトリルは(i)熱膨潤、収縮による封止性の劣化、(ii)電極に用いられるTiO₂の直接励起による酸化、といった問題を抱えている。そのため、イオン性液体やゲル電解質などを用いた研究がなされているが（特開2000-58891号公報；色素増感太陽電池の最新技術、第28章（シーエムシー出版、2001年）、未だ十分な性能（伝導度、寿命など）はえられていない。

【0206】

本化合物は、色素増感型太陽電池の電解質として用いることができる。色素増感型太陽電池の電解質は、I⁻/I₃⁻の塩を伝導させる必要があるが、本化合物の塩の対アニオンをI⁻とすることにより、本化合物は優れた電解質として機能する。

【0207】

本化合物は沸点が高いことによる熱膨潤と収縮の減少、含フッ素エーテルを含有させることによる芳香族化合物の粘性の低下と耐酸化性の向上という利点がある。

【0208】

またI⁻/I₃⁻の導電性をあげるためには塩濃度の向上が必要であるが、この点からは塩基性官能基濃度の高い芳香族環状構造（R_y-1）由来の塩であることが望ましい。より塩基性官能基濃度の高い芳香族環状構造（R_y-2）由来の塩、さらには芳香族環状構造（R_y-3）である方が、芳香族環状構造（R_y-1）の構造としてより望ましい。

【0209】

(潤滑剤)

パーフルオロポリエーテルは潤滑剤として長らく使用されてきた。パーフルオロポリエーテルは基材との密着性がないため、密着性を高めるべく、水酸基、カルボン酸基といった官能基の導入、また、カルボン酸の塩として密着性を高めるという手法がとられている。例えば、磁気記録媒体として用いられる潤滑剤として、水酸基またはカルボキシル基を有するパーフルオロポリエーテルのエステル化合物を潤滑剤として利用するという報告（特開平 5 - 1 9 4 9 7 0 号公報）、カルボン酸基を末端、または両端に有するパーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物を潤滑剤として利用するという報告（特開平 5 - 1 4 3 9 7 5 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 1 6 6 2 5 号公報など）がなされている。しかし、パーフルオロポリエーテル末端のカルボン酸の酸性は通常の炭化水素系カルボン酸に比べて高く、そのため、エステルの場合は加水分解しやすく、長期の安定性に問題がある。また、パーフルオロポリエーテル末端のカルボン酸のアミン塩化合物を用いる場合でも、パーフルオロポリエーテル末端のカルボン酸の酸性が強いため遊離カルボン酸の影響により基材に影響がある。そのため、塩と共存して過剰の芳香族アミンを含有させねばならず、低分子である芳香族アミンの基盤からの滑落、蒸発により長期の安定性に問題がある。

【0 2 1 0】

本化合物を潤滑剤として用いた場合、本化合物自体は塩基性をもつために基材に悪影響を与えるため、潤滑財として使用する場合は、酸との組成物でなければならない。しかし、本化合物は含フッ素エーテル鎖が塩基性であるため、酸成分として基材に影響の少ない弱酸との組成物の形で潤滑剤成分として用いることができ、長期安定性が高い、さらには、芳香族環状構造を含むために基材との密着性が高い、といった効果がある。

【0 2 1 1】

なお、本化合物のうち塩基性官能基を含有しているものは、液体の酸と混合させることにより液化しやすく、液体の酸が中和点以下であっても液化する。このように、液体の酸と本化合物との組成物は粘性の低い組成物となり、イオン性流体として好適な化合物になりうる。

【0 2 1 2】**(除酸剤)**

環境問題が重要視される中、化学物質合成の際に発生する廃水、廃溶媒の処理が問題となっている。特に、廃水中に有機酸、リン酸、またオスミウム、スズの酸化物、ハロゲン化合物といった環境影響の強い酸成分が含まれる場合、単に酸を中和だけでは処理したことにならず、そのもの自体の除去が必要となる。廃水中の酸を除去する除酸剤としては、その水との分離容易性、再生容易性の点からアニオン型ポリマーが用いられる場合がある。しかし、水との分離性が良好なアニオン型ポリマーは種類が少なく、また、耐酸化性が必ずしもよくないので再生利用回数が限られる。更には廃水からの除酸のプロセス、再生のための除酸のプロセスが液・固反応となるため、必ずしも効率がよいとはいえない。含フッ素エーテルを含む本化合物はそれ自体が液体であるため、除酸のプロセスが液・液反応となり、効率が低い。また、含フッ素エーテル鎖が短い場合、本化合物が酸性水溶液中に溶解してしまうことがあり、分離が困難となることがあるので、含フッ素エーテル鎖が長い当該化合物が好ましい。また、本化合物は沸点が高いために揮発の心配がなく、再生使用も容易である。

【0 2 1 3】**(アクチュエータ)**

アクチュエータは人工筋肉やマイクロロボットへの応用が気体されているが、熱、光、電気などの外部刺激により変形する材料である。アクチュエータの中でも、電気に応答して高分子電解質ゲルが膨潤・収縮する材料は、電気信号が比較的容易に制御できることから実用化への期待が高い（科学と工業、72（4），p 1 6 2 - p 1 6 7（1998））。

【0 2 1 4】

このようなアクチュエータは、電位に対して変位が大きい方が、小電位で所定の変形を

なすことから好ましい。現在は、パーフルオロスルホン酸膜、パーフルオロカルボン酸膜といった固体高分子酸を水で膨潤させてアクチュエータ材料として用いているが、電位に対する変形を大きくするべく検討が行われている。

【0215】

本発明においては、たとえば水で膨潤させたパーフルオロスルホン酸膜、パーフルオロカルボン酸膜といった固体高分子酸に、塩基性官能基を含有する本化合物または重合体を添加した場合は、添加しない場合に比べて、変形が大きくなるという効果がある。

【0216】

本発明の機能性材料は、上述のように液状で、または固体状で使用または混合することができるが、さらには固体膜としても成形することができる。

【0217】

固体膜への成形手法としては、たとえばキャスト、含浸、ヒートプレスなど、公知の任意の手法が用いられる。

【0218】

固体膜を形成する場合、酸と当該化合物または重合体との組み合わせは、
(i) 固体の酸に液体の本含フッ素エーテル芳香族化合物を含浸させる、
(ii) 固体の本含フッ素エーテル芳香族重合体を液体の酸に含浸させる、
(iii) 固体の本含フッ素エーテル芳香族重合体と固体の酸を複合させる、
(iv) 酸との組成物を他の固体膜に含浸させる
などの組み合わせがあげられる。

【実施例】

【0219】

つぎに本発明を実施例および合成例によって示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

【0220】

以下の実施例において、物性の評価は次の装置および測定条件を用いて行なった。

【0221】

(1) NMR: BRUKER社製 AC-300

^1H -NMR測定条件: 300MHz (テトラメチルシラン=0ppm)

^{19}F -NMR測定条件: 280MHz (トリクロロフルオロメタン=0ppm)

【0222】

(2) IR分析: Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計 1760Xで室温にて測定する。

【0223】

(3) GPC: 数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、東ソー (株) 製のGPC HLC-8020を用い、Shodex社製のカラム (GPC KF-801を1本、GPC KF-802を1本、GPC KF-806Mを2本直列に接続) を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を流速1ml/分で流して測定したデータより算出する。

【0224】

(4) TGA測定: 10%熱分解温度 (T_{d10}) および、50%熱分解温度 (T_{d50}) は、セイコーインスツルメンツ (株) 製のTG/DTA-6200を用いて室温から20℃/minで昇温したときのデータより算出する。

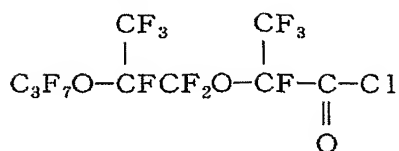
【0225】

実施例1 (パーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた500ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水DMFを150ml、アミノピリミジンを57g、トリエチルアミンを42g入れた。氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナノイックアシッドクロライド) :

【0226】

【化46】

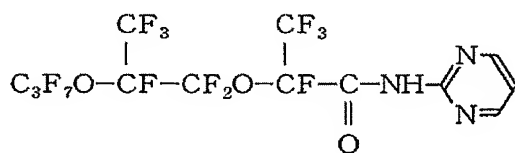


【0227】

176 g をゆっくりと滴下した。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で1時間攪拌した。反応液を酸、水で分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することによりパーフルオロー（2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサノナノイックアシッド）-（2-ピリミジン）アミド：

【0228】

【化47】



【0229】

を142 gを得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物はアセトン、酢酸エチルに可溶であり室温で液体の化合物であった。また、空気中のTGA測定の結果、 $T_{d10}=159^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=188^\circ\text{C}$ であった。

【0230】

^{19}F -NMR：（ CD_3COCD_3 、 $-78 \sim -80$ ppm（7F）、 $-82 \sim -85$ ppm（4F）、 -92 ppm（2F）、 -115 ppm（2F）、 -132 ppm（1F）、 -145.0 ppm（1F））

^1H -NMR：（ CD_3COCD_3 、7.2 ppm（1H）、8.7 ppm（2H）、9.0 ppm（1H））

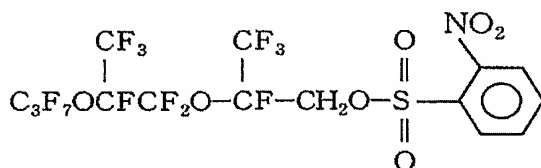
【0231】

実施例2 N-（パーフルオロー（1，1-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサノナノイル）-N-（2-ピリミジン）の合成）

温度計、滴下漏斗を備えた500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、スルホラン150 ml、パーフルオロー（1，1-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサノナノイル）-オルト-ニトロベンゼンスルホナート：

【0232】

【化48】

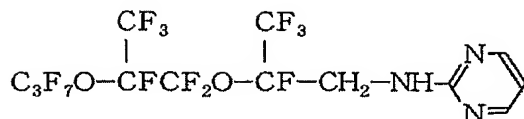


【0233】

を60 g、アミノピリミジンを34 g入れ、窒素雰囲気下 170°C で24時間攪拌した。反応液を水に入れ、ろ過により固形物を取り除いた。ろ液を水/酢酸エチルで分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することにより、N-パーフルオロー（1，1-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサノナノイル）-N-（2-ピリミジン）：

【0234】

【化 49】



【0235】

を 17 g 得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は室温で液体であり、アセトン、酢酸エチルに可溶であった。また、空气中の TGA 測定の結果、 $T_{d10}=122^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=138^\circ\text{C}$ であった。

【0236】

^{19}F -NMR: (CD_3COCD_3 , $-78 \sim -80$ ppm (7 F)、 $-82 \sim -85$ ppm (4 F)、 -94 ppm (2 F)、 -112 ppm (2 F)、 -143 ppm (1 F)、 -168 ppm (1 F))

^1H -NMR: (CD_3COCD_3 , 2.8 ppm (1 H)、3.6 ppm (2 H)、7.2 ppm (1 H)、8.7 ppm (2 H)、9.0 ppm (1 H))

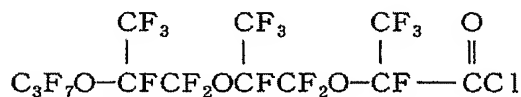
【0237】

実施例 3 (パーフルオロ (2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサデカノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 DMF を 150 ml、アミノピリミジンを 50 g、トリエチルアミンを 42 g 入れた。氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロ (2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサデカノイックアシッドクロライド) :

【0238】

【化 50】

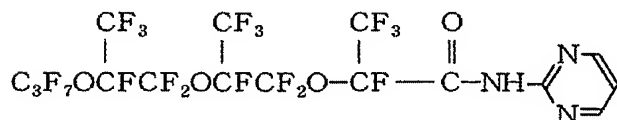


【0239】

160 g をゆっくりと滴下した。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間攪拌した。反応液を酸、水で分液し油層を取り出した。油層を濃縮することにより、パーフルオロ (2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサデカノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミド:

【0240】

【化 51】



【0241】

を 136 g を得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は、アセトン、酢酸エチルに可溶であり室温で液体の化合物であった。また、空气中の TGA 測定の結果、 $T_{d10}=180^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=209^\circ\text{C}$ であった。

【0242】

^{19}F -NMR: (CD_3COCD_3 , $-78 \sim -80$ ppm (11 F)、 $-82 \sim -85$ ppm (5 F)、 -97 ppm (2 F)、 -118 ppm (2 F)、 -132 ppm (1 F)、 -147 ppm (2 F))

^1H -NMR: (CD_3COCD_3 , 7.2 ppm (1 H)、8.7 ppm (2 H)、9.0 ppm (1 H))

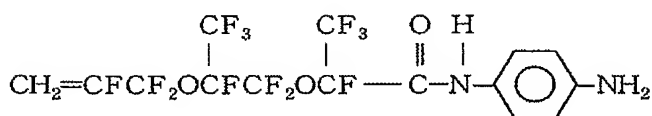
【0243】

実施例 4 (パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (4-アミノフェニル) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 DMF を 120 ml、p-フェニレンジアミンを 38.9 g、トリエチルアミンを 18.3 g 入れた。室温下、攪拌しつつ、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッドクロライド) 50.8 g をゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜攪拌した。反応液に水と HCFCl₄ を加えて分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で加熱することにより未反応原料等を除き、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (4-アミノフェニル) アミド:

【0244】

【化52】



【0245】

を 36.5 g 得た。¹⁹F-NMR、¹H-NMR により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は、アセトン、酢酸エチルに可溶であり室温で固体の化合物であった。また、空気中の TGA 測定の結果、T_{d10} = 213°C、T_{d50} = 258°C であった。

【0246】

¹⁹F-NMR: (CD₃COCD₃, -73 ppm (2F)、-78~-80 ppm (4F)、-82~-85 ppm (4F)、-124 ppm (1F)、-132 ppm (1F)、-145.0 ppm (1F))

¹H-NMR (CDCl₃): 5.1 ppm (1H)、5.3 ppm (1H)、6.7 ppm (2H)、7.2 ppm (2H)、7.6 ppm (2H)、8.1 ppm (1H)

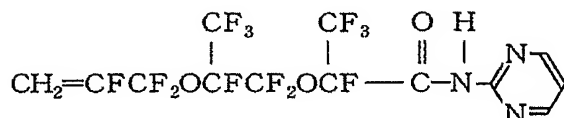
【0247】

実施例 5 (パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 THF を 80 ml、2-アミノピリミジンを 14.8 g、トリエチルアミンを 16.8 g 入れた。室温下、攪拌しつつ、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッドクロライド) 52.0 g をゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜攪拌した。反応液に水と HCFCl₄ を加えて分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で加熱することにより未反応原料等を除き、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (2-アミノピリミジン) アミド:

【0248】

【化53】



【0249】

を 46.7 g 得た。¹⁹F-NMR、¹H-NMR により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は、アセトン、酢酸エチルに可溶であり室温で液体の化合物であった。また、空気中の TGA 測定の結果、T_{d10} = 167°C、T_{d50} = 198°C であった。

【0250】

¹⁹F-NMR: (CD₃COCD₃, -73 ppm (2F)、-78~-80 ppm (4F)、-87~-90 ppm (4F)、-124 ppm (1F)、-132 ppm (1F))

、-145.0 ppm (1F))

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.2 ppm (1H)、5.3 ppm (1H)、7.2 ppm (2H)、8.7 ppm (2H)、9.1 ppm (1H)

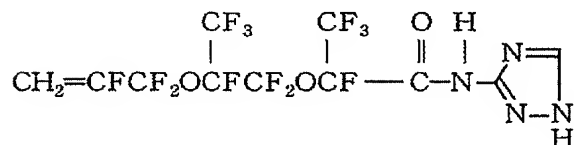
【0251】

実施例6 (パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (3- (1, 2, 4-トリアゾール)) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた500ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水THFを90ml、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールを15.1g、トリエチルアミンを24.1g入れた。水浴上で攪拌しつつ、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッドクロライド) 65.4gをゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜攪拌した。反応液に水と HCFCl_4 を加えて分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で加熱することにより未反応原料等を除き、パーフルオロー (9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサネノイックアシッド) - (3- (1, 2, 4-トリアゾール)) アミド:

【0252】

【化54】



【0253】

を67.0g得た。 $^{19}\text{F-NMR}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は、アセトン、酢酸エチルに可溶であり室温で固体の化合物であった。また、空気中のTGA測定の結果、 $T_{d10}=188^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=232^\circ\text{C}$ であった。

【0254】

$^{19}\text{F-NMR}$: (CD_3COCD_3 , -73 ppm (2F)、-78~-80 ppm (4F)、-87~-90 ppm (4F)、-124 ppm (1F)、-132 ppm (1F)、-145.0 ppm (1F))

$^1\text{H-NMR}$: (CD_3COCD_3): 5.4 ppm (1H)、5.6 ppm (1H)、8.3 ppm (1H)、8.5 ppm (1H)、8.7 ppm (1H)

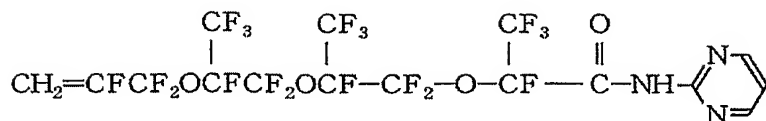
【0255】

実施例7 (パーフルオロー (12, 12-ジヒドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサドデケノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた500ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水THFを100ml、2-アミノピリミジンを9.89g、トリエチルアミンを12.0g入れた。室温下、攪拌しつつ、パーフルオロー (12, 12-ジヒドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサドデケノイックアシッドクロライド) 48.4gをゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜攪拌した。反応液に水と HCFCl_4 を加えて分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で加熱することにより未反応原料等を除き、パーフルオロー (12, 12-ジヒドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサドデケノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミド:

【0256】

【化55】



【0257】

を20.9g得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析、IR分析により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は液体であった。また、空気中のTGA測定の結果、 $T_{d10}=182^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=254^\circ\text{C}$ であった。

【0258】

^{19}F -NMR: (CD_3COCD_3 , -73 ppm (2F)、 $-78\sim-80\text{ ppm}$ (8F)、 $-87\sim-90\text{ ppm}$ (5F)、 -124 ppm (1F)、 -132 ppm (1F)、 -145.0 ppm (2F))

^1H -NMR (CDCl_3): 5.13 ppm (1H)、 5.24 ppm (1H)、 7.19 ppm (1H)、 8.71 ppm (2H)、 8.93 ppm (1H)

【0259】

実施例8 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置を備えた50mlのガラス製ナス型フラスコに、パーフルオロー(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノイックアシッド)-(2-ピリミジン)アミドを6.14gと

【0260】

【化56】



【0261】

の8.0重量%パーフルオロヘキサン溶液を4.14g、 HCFC141b 10mlを入れ、充分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 20°C で24時間攪拌を行なった。反応混合物を HCFC141b :ヘキサン=9:1の混合溶液に注ぎ、分離、真空乾燥させ、淡黄色の重合体1.1gを得た。

【0262】

この重合体を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析、IR分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にピリミジンを含むフッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒に用いるGPC分析により測定した数平均分子量は11,200、重量平均分子量は17,000であった。また、空気中のTGA測定の結果、 $T_{d10}=235^\circ\text{C}$ 、 $T_{d50}=393^\circ\text{C}$ であった。この化合物はアセトンに可溶の固体であった。

【0263】

^{19}F -NMR: (CD_3COCD_3 , $-75\sim-83\text{ ppm}$ (9F)、 $-84\sim-87\text{ ppm}$ (1F)、 -128 ppm (1F)、 -144 ppm (1F)、 $-166\sim-180\text{ ppm}$ (1F))

^1H -NMR: (CD_3COCD_3): $2.8\sim3.3\text{ ppm}$ (2H)、 7.3 ppm (1H)、 8.7 ppm (2H)、 11.0 ppm (1H)

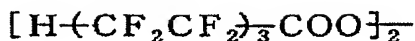
【0264】

合成例1 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置を備えた100mlのガラス製ナス型フラスコに、パーフルオロー(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノイックアシッド)クロライドを29.7gと

【0265】

【化57】



【0266】

の8.0重量%パーフルオロヘキサン溶液を29.2g、HCFC141b 5mlを入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下20℃で24時間撈拌を行なった。得られた高粘度の液体をヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明の重合体24.3gを得た。この重合体を¹⁹F-NMR、¹H-NMR分析、IR分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端に酸塩化物を有する含フッ素重合体であった。このポリマーをテトラヒドロフラン（THF）を溶媒に用いるGPC分析により測定したところ、数平均分子量は8,000、重量平均分子量は12,300であった。

【0267】

実施例9

温度計、滴下漏斗を備えた200ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水DMFを15ml、2-アミノピリミジンを1.90g、トリエチルアミンを3.00g入れた。室温下、撈拌しつつ、上記合成例1で得られた側鎖末端が酸塩化物であるポリマー7.10gを、HCFC141b 20mlに溶かしたものをゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜撈拌した。反応液を濃縮したものをアセトンに溶かし、水で再沈殿した後分離、真空乾燥させ、淡黄色の生成物3.76gを得た。¹⁹F-NMR、¹H-NMR分析、IR分析により分析し、本重合体であることを確認した。この重合体は固体であった。また、空気中のTGA測定の結果、T_{d10}=281℃、T_{d50}=430℃であった。

【0268】

¹⁹F-NMR: (CD₃COCD₃, -75~-83ppm (9F)、-84~-87ppm (1F)、-128ppm (1F)、-144ppm (1F)、-166~-180ppm (1F))

¹H-NMR: (CD₃COCD₃): 2.8~3.1ppm (2H)、7.1ppm (1H)、8.7ppm (2H)、9.5ppm (1H)

【0269】

実施例10

温度計、滴下漏斗を備えた200ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水DMFを35ml、p-フェニレンジアミンを9.25g、トリエチルアミンを4.6g入れた。室温下、撈拌しつつ、上記合成例1で得られた側鎖末端が酸塩化物であるポリマー11.6gを、HCFC141b 20mlに溶かしたものをゆっくりと滴下した。滴下後、室温下で終夜撈拌した。水で再沈殿した後分離、真空乾燥させ、淡黄色の生成物11.7gを得た。¹⁹F-NMR、¹H-NMR分析、IR分析により分析し、本重合体であることを確認した。この重合体は固体であった。また、空気中のTGA測定の結果、T_{d10}=340℃、T_{d50}=406℃であった。

【0270】

¹⁹F-NMR: (CD₃COCD₃, -75~-83ppm (9F)、-84~-87ppm (1F)、-128ppm (1F)、-144ppm (1F)、-166~-180ppm (1F))

¹H-NMR: (CD₃COCD₃): 2.8~3.1ppm (2H)、6.7ppm (2H)、7.2ppm (2H)、7.6ppm (2H)、8.1ppm (1H)

【0271】

実施例11

実施例5で製造したパーフルオロー（9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサネイックアシッド）-（2-ピリミジン）アミド0.93gにトリフルオロ酢酸1.84gを加えて室温で1日撈拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロ酢酸を除去したところ液体が得られた。このものを空気中でTGA測定した結果、

$T_{d10} = 220^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 235^{\circ}\text{C}$ であった。

【0272】

実施例 12

実施例 6 で製造したパーフルオロー（9，9-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサネイックアシッド）-（3-（1，2，4-トリアゾール））アミド 0.56 g にトリフルオロ酢酸 1.40 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロ酢酸を除去したところ液体が得られた。このものを空气中で TGA 測定した結果、 $T_{d10} = 210^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 221^{\circ}\text{C}$ であった。

【0273】

実施例 13

実施例 5 で製造したパーフルオロー（9，9-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサネイックアシッド）-（2-ピリミジン）アミド 1.20 g にトリフルオロメチルスルホン酸 0.90 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロメタンスルホン酸を除去したところ液体が得られた。このものを空气中で TGA 測定した結果、 $T_{d10} = 245^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 263^{\circ}\text{C}$ であった。

【0274】

実施例 14

実施例 6 で製造したパーフルオロー（9，9-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサネイックアシッド）-（3-（1，2，4-トリアゾール））アミド 0.97 g にトリフルオロメタンスルホン酸 1.60 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロメタンスルホン酸を除去したところ液体が得られた。このものを空气中で TGA 測定した結果、 $T_{d10} = 230^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 241^{\circ}\text{C}$ であった。

【0275】

実施例 15

実施例 4 で製造したパーフルオロー（9，9-ジヒドロ-2，5-ビストリフルオロメチル-3，6-ジオキサネイックアシッド）-（4-アミノフェニル）アミドを 0.97 g にトリフルオロメタンスルホン酸 1.60 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロ酢酸を除去したところ液体が得られた。このものを空气中で TGA 測定した結果、 $T_{d10} = 250^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 261^{\circ}\text{C}$ であった。

【0276】

比較例 1

ピリミジン 1 g にトリフルオロ酢酸 1 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロ酢酸を除去したところ固体が得られた。

【0277】

比較例 2

ピリミジン 1 g にトリフルオロメタンスルホン酸 1.8 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロメタンスルホン酸を除去したところ固体が得られた。

【0278】

比較例 3

ジアミノフェニレン 1 g にトリフルオロメタンスルホン酸 1.4 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロメタンスルホン酸を除去したところ固体が得られた。

【0279】

実施例 16

実施例 9 で製造した側鎖にアミドピリミジンがついている重合体 1.2 g にトリフルオロメタンスルホン酸 1.8 g を加えて室温で 1 日攪拌した。減圧下で加熱して過剰のトリフルオロメタンスルホン酸を除去したところ液体が得られた。このものを空气中で TGA 測定した結果、 $T_{d10} = 310^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d50} = 430^{\circ}\text{C}$ であった。

【0280】

実施例 17 (パーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナノイックアシッド) - (1, 3-ジメチルピリミジン-2-イル) アミドのジヨード塩の合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、THF を 100 ml、実施例 1 で製造したパーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミド 30 g を入れた。水浴下、攪拌しつつ、ヨウ化メチル 10 g をゆっくりと滴下する。滴下後、室温下で 1 時間攪拌した。反応終了後、減圧により、残余の THF、CH₃I を除去し、(パーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナノイックアシッド) - (1, 3-ジメチルピリミジン-2-イル) アミドのジヨード塩 45 g をえた。¹⁹F-NMR、¹H-NMR により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は液体であった。

【0281】

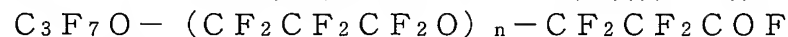
¹⁹F-NMR: (CD₃COCD₃, -78~-80 ppm (7F)、-82~-85 ppm (4F)、-92 ppm (2F)、-115 ppm (2F)、-132 ppm (1F)、-145.0 ppm (1F))

¹H-NMR: (CD₃COCD₃): 4.1~4.5 ppm (6H)、7.2 ppm (1H)、8.7 ppm (2H)、9.0 ppm (1H)

【0282】

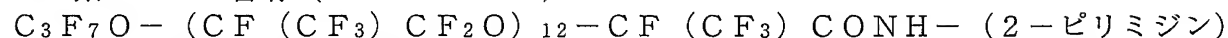
実施例 18 (長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 DMF を 150 ml、アミノピリミジンを 10 g、トリエチルアミン 10 g を入れた。氷浴下、攪拌しつつ、つぎの平均分子量 2000 の長鎖含フッ素エーテル含有酸フルオリド:



(n は平均 10)

120 g をゆっくりと滴下した。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間攪拌した。反応液を酸、水で分液し油層を取り出した。油層を濃縮することにより、つぎの長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミド:



122 g を得た。¹⁹F-NMR、¹H-NMR 分析により分析し、上記化合物であることを確認した。この化合物は、アセトン、酢酸エチルに不溶であり室温で液体の化合物であった。また、空気中の TGA 測定の結果、T_{d10} = 310 °C、T_{d50} = 328 °C であった。

【0283】

¹H-NMR: (CD₃COCD₃, 7.2 ppm (1H)、8.7 ppm (2H)、9.0 ppm (1H))

【0284】

試験例 1 (除酸剤としての効果)

1 規定の塩酸水溶液 20 ml に、実施例 18 で製造した長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミド 30 g を入れ、室温で 0.5 h 攪拌した。攪拌中液は 2 層分離しており、攪拌終了後も当該長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミドは下層に、水溶液は上層に 2 層分離していた。pH 試験紙でこの水溶液の酸性を調べたところ、液はアミドで処理する前後で強酸性から中性へと変化した。

【0285】

試験例 2 (除酸剤としての効果)

1 規定の酢酸水溶液 20 ml に、実施例 18 で製造した長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミド 30 g を入れ、室温で 0.5 h 攪拌した。攪拌中液は 2 層分離しており、攪拌終了後も当該長鎖含フッ素エーテル含有 (2-ピリミジン) アミドは下層に、水溶液は上層に 2 層分離していた。pH 試験紙でこの水溶液の酸性を調べたところ、液はアミドで処理する前後で酸性から中性へと変化した。

【0286】

試験例 3 (潤滑性の確認)

厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ 、横 $3\ \text{cm}$ 、縦 $10\ \text{cm}$ のポリスチレンフィルム上に、金属コバルトを真空蒸着により塗布し、更にその上に厚さ約 $6\ \mu\text{m}$ のポリスチレン層をスピコートにより形成した。この層の上に、潤滑層としてパーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチルー 3, 6-ジオキサドデカノイックアシッド (潤滑層 I)、または実施例 3 で製造した (パーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチルー 3, 6-ジオキサドデカノイックアシッド) - (2-ピリミジン) アミド $10\ \text{g}$ とパーフルオロー (2, 5-ビストリフルオロメチルー 3, 6-ジオキサドデカノイックアシッド $10\ \text{g}$ を混合してなる液状組成物 (潤滑層 II) をそれぞれスピコートにより塗布した。塗布量は約 $10\ \text{mg}/\text{m}^2$ であった。この層を、潤滑層を下におく形で下から円横 $5\ \text{cm}$ 、直径 $3\ \text{cm}$ の半円柱状の先端をもつ棒で約 $10\ \text{gf}$ の力で 100 回こすった。1 回目と 100 回目の摩擦力と金属コバルトの残量を表 1 に示す。

【0287】

摩擦力の変化は、該層を一定の力でこすった場合の速さで、金属コバルト残量は光学顕微鏡観察で該層の表面を観察するとともに、コバルトの落下量 (密着性がわるいとコバルトが粉となって落下する) で評価した。評価基準は、こする速さが大きく変化しないものを○、こする速さが大きく低下したものを×、さらにコバルト粉の落下量が少ないものを○、コバルト粉の落下量が多いものを×とした。

【0288】

【表 1】

表 1

潤滑層	速さ (1 回目)	残存 Co 量 (1 回目)	速さ (100 回目)	残存 Co 量 (100 回目)
なし	×	○	×	×
I	○	○	×	×
II	○	○	○	○

【0289】

試験例 4 (アクチュエーター効果の確認)

厚さ $0.2\ \text{mm}$ 、横 $1\ \text{cm}$ 、縦 $5\ \text{cm}$ のナフィオン 117 (デュポン社) 膜を 10^{-2} 規定の $[\text{AU}(\text{III}) (\text{フェナントリン}) \text{Cl}_2] \text{Cl}$ 水溶液に室温で 10 時間含浸させ、のちに純水で洗浄するという操作を 5 回くりかえした膜を、 10^{-3} 規定の Na_2SO_3 水溶液に 50°C で 8 時間含浸させることにより、金とナフィオンとの複合膜を得た。次にこの複合膜を、1 規定の LiCl 水溶液、1 規定の NH_4Cl 水溶液、または 1 規定の実施例 1 で製造したアミド化合物のエタノール溶液に、室温で 12 時間含浸させてイオン交換を行い、それぞれスルホン酸の対イオンが Li^+ であるナフィオン膜 (対カチオン I)、スルホン酸の対イオンが NH_4^+ であるナフィオン膜 (対カチオン II)、スルホン酸の対イオンが実施例 1 で製造したアミド化合物由来のカチオンであるナフィオン膜 (対カチオン III) を得た。

【0290】

次に、各々の膜の先端を Pt フォイルではさみ、該 Pt フォイルに電線を接続し、電線を介してポテンシオスタット (北斗電工 (株) 製の HA-501G) と接続した。膜を水に浸し、電位を $3\ \text{V}$ かけてその変位を目視で観察した。その結果を表 2 に示す。

【0291】

評価は、変位量を 3 段階に分け、○、△および×で評価した。

【0292】

【表 2】

表 2

対カチオン	変位量
I	Δ
II	Δ
III	\bigcirc

【書類名】要約書

【要約】

【課題】潤滑剤、除酸剤、各種イオン性液体または固体材料、太陽電池の電解質、アクチュエータ材料として有用な機能性材料を提供する。

【解決手段】式(1)： $R_x - (D)_n - R_y$ (式中、 $-D-$ は $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ などのフルオロエーテル単位； n は1～20の整数； X^1 、 X^2 はH、Fまたは CF_3 ； R_y は、塩基性官能基および／または該塩基性官能基の塩を有し、かつ芳香族環状構造を含む炭素数2～30の1価の有機基； R_x はエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基、末端にエチレン性二重結合または官能基を有していてもよくエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の含フッ素アルキル基)で示される含フッ素エーテル鎖を有する芳香族化合物、または該芳香族化合物由来の構造単位とする含フッ素重合体、さらに要すれば有機または無機の酸からなる機能性材料。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 4 8 2 6

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社